АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXIX

3
ВЫПУСК

МАРТ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

1955 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXIX, вып. 3

ИЗМЕНЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА И ПРОВОДИМОСТИ ОКИСИ МЕДИ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. И. Ляшенко и И. И. Степко

Еще в 1932 г. И. Е. [1] Тамм показал, что на поверхности кристалла существуют поверхностные электронные уровни, причем часть из них заполнена. Это сказывается на явлениях, связанных с поверхностью полупроводника, например на работе выхода электрона.

О том, что каталитические явления теснейшим образом зависят от состояния поверхности катализатора и многие полупроводники являются катализаторами, известно давно. Но какие свойства поверхности в этом случае являются решающими — вопрос не выяснен. Можно предполагать, что таковым свойством является электронное состояние поверхности полупроводников. Это предположение положено в основу ряда теоретических работ Ф. Ф. Волькенштейна [2].

В работе В. Е. Лашкарева и одного из авторов [3] показано, что адсорбция газов изменяет заполнение поверхностных электронных уровней. Поэтому целесообразно экспериментально изучить связь между электронными состояниями поверхности и каталитической реакцией на ней.

Непосредственно измерять электронные состояния поверхности мы не можем, но, как показано в упомянутой работе [3] и в одной из наших работ [4], об их изменении мы можем судить по изменению работы выхода электрона и проводимости полупроводника. Поэтому в данной работе мы предприняли изучение изменения работы выхода электрона и проводимости в условиях каталитической реакции.

Для этой цели нами была выбрана как наиболее простая и доступная каталитическая реакция $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ на окиси меди. Каталитическая реакция начинается с адсорбции газов, поэтому мы подвергли изучению зависимость работы выхода и проводимости окиси меди от адсорбции газов: окиси и двуокиси углерода отдельно и, наконец, смеси окиси углерода с кислородом как в условиях протекания каталитической реакции, так и при ее отсутствии.

Следует отметить, что стремление связать свойства полупроводников как катализаторов с их электропроводностью вызвало ряд работ (см., например, [5] и [6]), но в этих работах не учитывалось влияние поверхностных электронных состояний.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В предыдущих наших работах [2, 3] было показано, что изменение работы выхода и проводимости полупроводников и связь этих величин с электронными поверхностными состояниями удобнее изучать, пользуясь полупроводником в виде тонких слоев, поэтому данное исследование выполнено на образцах окиси меди толщиной около двух микрон. Приготовлялись они следующим образом. На стеклянную пластинку размером 25 × 14 мм наносился испарением в вакууме слой меди; этот слой окислялся в печке при температуре 350—400° С в окись, по расчету получался слой толщиной $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ см. На концы образца испарением меди в вакууме наносились электроды шириной в 2 мм. Изготовленная партия образцов (20 шт.) проверялась на однородность (по проводимости и работе выхода). Исследование изменения работы выхода и проводимости вследствие адсорбции газа проводилось на одном образце каждой партии. Если опыты проводились при каталитической реакции, то использовалась вся партия, чтобы увеличить поверхность полупроводника, принимающую участие в реакции, и таким образом получить большее количество газа, необходимого для химического анализа.

Исследование образцов происходило в установке, схематически изображенной на рис. 1. В центральном сосуде *А* подвешивались образцы. При помощи вертушки-вентилятора *В* в сосуде обеспечивалась циркуляция газа. Пользуясь U-образной труб-кой *Б*, отключаемой от установки кранами, можно, подставляя снизу сосуд Дьюара, вымораживать полученный в результате реакции углекислый газ. Один из этих кранов *К* — трехходовой, через второй ход его углекислый газ можно откачать и подверг-нуть химическому анализу. В правом боковом отростке центрального сосуда помещен виброметр, пользуясь которым мы измерили контактную разность потенциалов.

При изготовлении виброметра был использован радиофицированный метод Том-сона *. Конструкция его такова: две молибденовые проволочки *П* закреплены одним

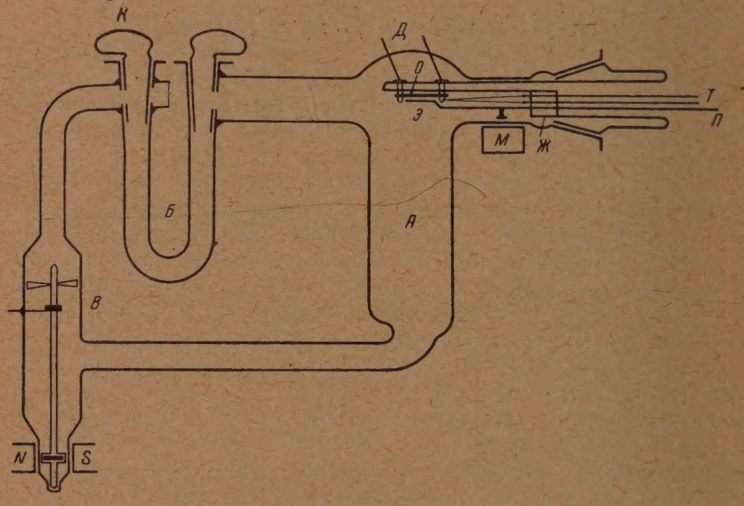


Рис. 1. Схема установки

концом в ножке шлифа. На втором конце проволочки приварена никелевая тонкая фольга *Э* таким образом, что ее можно было прогревать электрическим током, пользуясь проволочками как двумя электродами. Никелевая фольга служила отсчетным электро-дом. Параллельно этой пластинке помещался образец *О*, обращенный измеряемым полупроводниковым слоем к ней. Образец крепился в держателе, который контакти-ровал с двумя вводами *Д*. Сам держатель был помещен на стеклянной палочке, припа-янной к ножке шлифа. Через вводы *Т* была подведена к образцу термопара.

Отсчетный электрод, вместе с несущими его проволочками, приводился в колеба-ние посредством приваренной в стекле к проволочкам полоски железа *Ж* и электромаг-нитной катушки *М*, питаемой от звукового генератора. Частота питающего тока около 130 гц (соответственно собственной частоте колебаний проволочек). На этой же частоте работал и усилитель. В таком устройстве воздействие помех от промышленных токов сведено к минимуму.

Образец и отчетный электрод образуют плоский конденсатор, замкнутый через большое сопротивление *R*. При колебании отсчетного электрода емкость этого конден-сатора изменялась, и вследствие наличия контактной разности потенциалов через сопротивление *R* протекал переменный ток. Полученная при этом на сопротивлении разность потенциалов подавалась на узкополосный усилитель, на выходе которого стоял осциллограф. Контактную разность потенциалов можно было скомпенсировать, подавая на отсчетный электрод соответствующий потенциал. Величина контактной разности потенциалов непосредственно отсчитывалась по вольтметру. Точность изме-рения $\pm$ 1 mV.

Вся установка тщательно экранировалась. Для измерений при повышенных тем-пературах на центральный сосуд установки надевалась печь.

Измерение проводимости образцов производили при помощи зеркального гальвано-метра (постоянная $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ А/мм).

Кислород получали разложением перманганата калия, углекислый газ — дейст-вием соляной кислоты на мрамор и окись углерода — из желтой кровяной соли и сер-ной кислоты. Газы после получения тщательно очищались и высушивались **.

* Различные варианты радиофицированного метода Томсона известны в литера-туре под названием конденсаторного метода. Нами разработан вакуумный вариант, удобный для наших исследований.

** Авторы выражают благодарность химику А. А. Белой за приготовление газов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения были проведены в атмосфере кислорода, окиси и двуокиси углерода и смеси кислорода и окиси углерода, в области температур от комнатной до 170 — 180° C.

Измерения производились в таком порядке: образцы исследовались в вакууме, а потом в атмосфере газа (кислорода, окиси углерода или двуокиси его) и, наконец, смеси газов. Для того чтобы получить сравнимые между собой результаты, образцы перед каждым циклом измерений прогревались в вакууме приблизительно до 200° C. Этим прогревом удавалось проходить к примерно начальным значениям проводимости и работы выхода.

Измерения были проведены на образцах окиси меди, на которых протекала каталитическая реакция $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ (каталитически активные образцы), и на образцах CuO, на которых такая реакция не происходила (каталитически неактивные образцы).

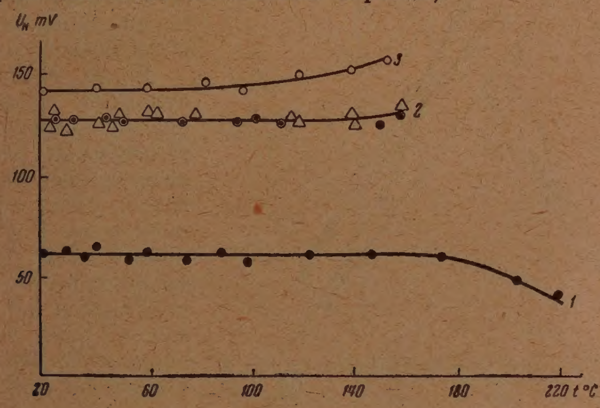


Рис. 2. Зависимость работы выхода от температуры. Кривые U_k образцов; *1* — в вакууме, *2* — в кислороде и *3* — в окиси углерода

Опишем сначала опыты с каталитически активными образцами окиси меди. В наших опытах мы, нагревая образец, одновременно производили измерения проводимости и контактной разности потенциалов. Как пример полученных результатов приводим рис. 2 и 3.

Измерения контактной разности потенциалов U_k в вакууме показывают, что работа выхода электрона из образцов окиси меди, прогретых в вакууме, остается постоянной вплоть до 180° C и лишь потом начинает уменьшаться (рис. 2, кривая *1*). Такой ход $U_k(t)$ показывали и другие партии образцов. Контактная разность потенциалов CuO — Ni (отсчетный электрод) для большинства партий колебалась $\sim$ 100 — 200 mV.

В атмосфере кислорода работа выхода из CuO возрастала и после прогрева образцов в кислороде, оставаясь почти постоянной в пределах температур опытов (20 ÷ 180° C) (рис. 2, кривая *2*); лишь на некоторых образцах она немного повышалась с ростом температуры. Работа выхода мало зависела от температуры также и в атмосфере окиси углерода (кривая *3*).

Полученные результаты воспроизводимы. Так, на кривой *2* нанесены измерения, произведенные при втором и четвертом нагревах (они измерены в разные дни).

Как уже указывалось, применяемые нами образцы представляли собой тонкие слои окиси меди, поэтому сопротивление их было велико $\sim 10^8 - 10^9\,\Omega$, что давало удельное сопротивление (если можно о нем говорить для таких слоев) $\rho \sim 10^4 - 10^5\,\Omega \cdot$см.

Проводимость образцов была измерена как в вакууме, так и в атмосфере газов. Результаты этих измерений при разных температурах (20 ÷ 180°С) представлены на рис. 3 в виде графика $\lg I\,(^1/_T)$, где I — ток в условных единицах (условная единица $1{,}65 \cdot 10^{-10}$ А). Как видим, в вакууме (кривая *1*) и в атмосфере кислорода (кривая *2*), и в окиси углерода (кривая *3*) зависимость $\lg I\,(^1/_T)$ выражается прямой линией, из наклона которой можно определить энергию активации. Она оказалась для случая вакуума и кислорода $E_1 = E_2 = 0{,}26$ eV, для окиси углерода $E_3 = 0{,}31$ eV. В случае же, если образец исследовался в атмосфере двуокиси углерода, мы получали всегда ломаную линию, состоящую из двух прямых с примерно одинаковой энергией активации $E_4 = 0{,}34$ eV.

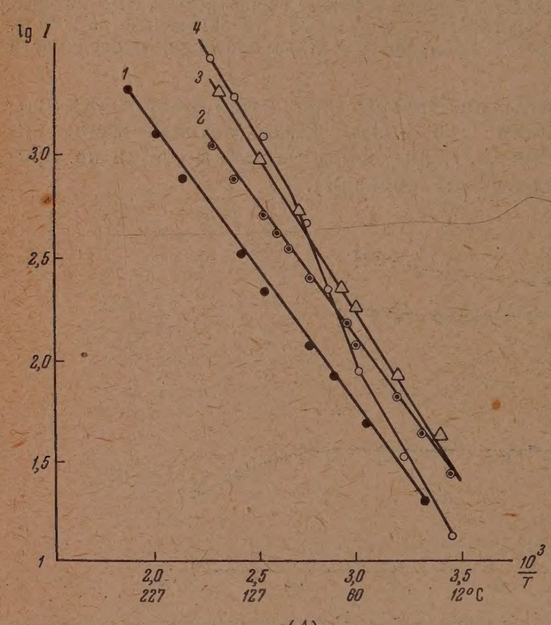


Рис. 3. Зависимость $\lg I\left(\frac{1}{T}\right)$ для образцов, находящихся: *1* — в вакууме, *2* — в кислороде, *3* — в окиси углерода и *4* — в двуокиси углерода

Более интересные результаты получены для случая исследования каталитически активных образцов окиси меди в смеси газов: окиси углерода и кислорода. В этом случае кривая зависимости работы выхода от температуры показывала излом с минимумом при температуре около 80° С. Пример такой кривой дан на рис. 4. Кривая *1* — первый цикл измерения. Образцы после вакуума впервые прогреваются в смеси газов. Кривые *2* и *3* — второй цикл измерения, проведенный после прогрева образцов в атмосфере смеси окиси углерода и кислорода при 180° С, причем кривая *2* снята на второй день, а кривая *3*—на третий день (углеукислый газ, получаемый как продукт реакции, вымораживался).

Подобные кривые получены были и для каталитически активных образцов.

О каталитической активности, образцов, т. е. о наличии на них каталитической реакции: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$, мы судили по химическому анализу вымораживаемого газа (газ пропускался через раствор гидроокиси бария, который мутнел от присутствия углекислоты). Кроме того, при активном прохождении реакции можно было видеть при вымораживании в ловушке хлопья углекислоты.

Как и в предыдущих случаях, и в случае смеси газов параллельно с измерением контактной разности потенциалов, мы измеряли электропроводность образцов. Результаты измерений представлены на рис. 5. Кривая *1* дает зависимость $\lg I\,(^1/_T)$ для случая вакуума; кривая *2* — эту же зависимость для образца, впервые прогреваемого в смеси окиси углерода и кислорода (первый цикл), и кривая *3* — для второго цикла измерения (после прогрева образца до 180° С в атмосфере смеси).

Как видим, кривая первого цикла измерения показывает излом. Энергия активации изменяется от 0,27 до 0,33 eV. Излом происходит при температуре $\sim$ 80° С, т. е. при той же температуре, при

которой ход изменения работы выхода с температурой дает минимум. Кривая второго цикла измерения (и последующих) дает два излома, подобно тому как это наблюдается на кривых $\lg I(^1/_T)$ для образцов в атмосфере углекислого газа. Мы приписываем появление излома кривой $\lg I\ (^1/_T)$ в смеси газов наличию каталитической реакции, так как всегда, когда мы наблюдали излом, мы имели и каталитическую реакцию, наличие которой подтверждалось появлением углекислого газа.

Следует описать также следующие опыты. Каталитически активные образцы длительно прогревались в смеси газов окиси углерода и кислорода при температуре ниже изгиба кривой $U_k\ (t)$, т. е. при 60÷70° С.

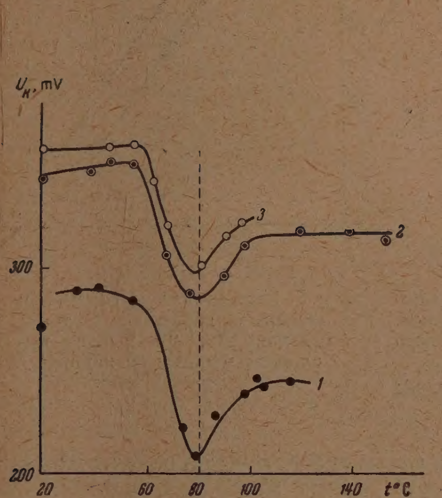


Рис. 4. Зависимость работы выхода от температуры. Кривые: 1—U_k образцов, которые впервые после прогрева в вакууме прогреваются в смеси кислорода и окиси углерода; 2 — последующий прогрев в смеси кислорода и окиси углерода (на второй день), 3 — то же на третий день

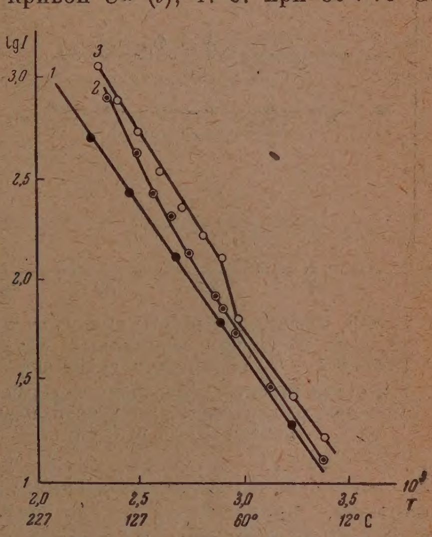


Рис. 5. Зависимость $\lg I\ (1/T)$. Кривые: 1 — вакуум, 2 — образцы впервые после прогрева в вакууме погреваются в смеси кислорода и окиси углерода, 3 — последующие прогревы в смеси кислорода и окиси углерода

Химический анализ показал отсутствие углекислоты. Прогрев тех же образцов в той же смеси при температуре 80° С или выше (при температуре изгиба или после него) приводил к появлению углекислоты, химический анализ показывал наличие каталитической реакции.

Среди изготовленных нами партий две оказались каталитически неактивными, т. е. химический анализ после опыта показал отсутствие углекислоты.

Эти партии были исследованы таким же образом, как и предыдущие активные. Поведение их в атмосфере чистых газов (кислорода и окиси углерода) было примерно такое же, как и активных образцов, зависимость $\lg I(^1/_T)$ давала прямые линии с такой же энергией активации. Поведение же в смеси окиси углерода и кислорода было иным. На рис. 6 представлена зависимость работы выхода от температуры. На кривой 1 нанесены точки измерений, выполненных в течение двух дней, причем во второй день для случая нагревания и остывания образца. Все эти точки (с некоторым разбросом) укладываются на одну прямую; излом кривой $U_k\ (t)$, наблюдаемый в случае активных образцов, для этих образцов отсутствует. Кривая 2 дает ход изменения с температурой работы выхода в вакууме (ход обычный).

На рис. 7 представлена зависимость $\lg I\,(^1/_T)$ для этих же неактивных образцов в смеси газов. Эта зависимость дает прямую линию без всяких изломов, которые, как правило, наблюдались в случае активных образцов. Энергия активации, подсчитанная из наклона этих прямых, такая же, как и в вакууме ($E = 0{,}26$ eV). На рис. 7 кривая *1* дает результат измерения для одной партии, кривая

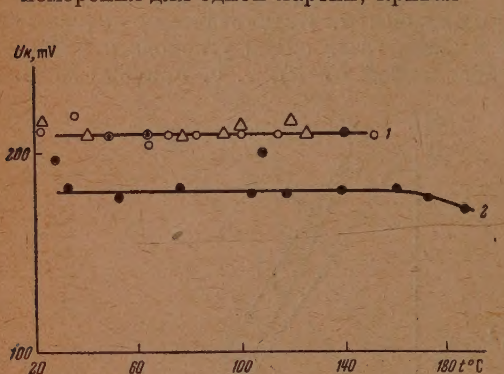


Рис. 6. Зависимость работы выхода от температуры в случае неактивных образцов. Кривая *1* — U_k образцов в смеси кислорода и окиси углерода (△ — при нагревании, ⊙ — при охлаждении, ○ — вторая партия); кривая *2* — в вакууме

Рис. 7. Зависимость $\lg I\,(1/T)$ для неактивных образцов. Кривые: *1* — в вакууме, *2* — в смеси кислорода и окиси углерода

2 — для второй. Химический анализ смеси газов, в которой находились образцы, проведенный после каждого цикла измерений, показал отсутствие углекислоты, т. е. каталитическая реакция не проходила.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует подчеркнуть, что каждый раз, когда мы наблюдали изгиб на кривой зависимости работы выхода от температуры, мы наблюдали и излом на прямой $\lg I\,(^1/_T)$ и наличие каталитической реакции, согласно данным химического анализа. В тех же случаях, когда мы не наблюдали ни изгиба, ни излома соответствующих кривых, химический анализ также показывал отсутствие реакции. Таким образом мы имеем основание утверждать, что как изгиб кривой $U_k\,(t)$, так и излом $\lg I\,(^1/_T)$ связаны с каталитической реакцией.

Мы пока воздерживаемся от изложения механизма явления, вызывающего такой ход кривых, хотя некоторые опыты для выяснения его мы предприняли. Прежде всего нас интересовал вопрос о причинах понижения работы выхода при 80° С. Проще всего можно предположить, что оно связано с появлением углекислоты как продукта реакции. Как показывают наши опыты, образцы окиси меди в атмосфере углекислоты имеют работу выхода, довольно близкую к работе выхода в вакууме, поэтому появление углекислоты в смеси газов могло бы снизить работу выхода. Но можно также предположить, что это обусловлено электронным обменом на поверхности полупроводника при протекании каталитической реакции.

Для выяснения этого вопроса нами были проведены следующие опыты (результаты представлены на рис. 8). Каталитически активные образцы были прогреты, как обычно, в вакууме. Ход изменения работы выхода с температурой представлен кривой *1* рис. 8. Затем образцы были

прогреты в атмосфере кислорода. Результаты измерения представлены кривой *2*. Далее, при комнатной температуре в сосуд с образцами к кислороду был добавлен углекислый газ. Кривая *3* показывает ход изменения работы выхода с температурой в смеси кислорода и углекислоты. Как видим, никакого изгиба кривой U_k (t) с минимумом не наблюдается. Наблюдается лишь небольшое увеличение работы выхода после 80° C.

Наконец, в сосуд с образцами при комнатной температуре в смесь кислорода и углекислоты была введена окись углерода. Измеренный ход изменения работы выхода с температурой представлен кривой *4*. Мы видим, что на кривой U_k (t) появился изгиб с минимумом такого вида, какой наблюдался нами каждый раз при каталитической реакции. Таким образом интересующий нас изгиб с минимумом кривой U_k (t) обусловлен не появлением углекислоты как продукта каталитической реакции, а какими-то процессами, возникающими при этой реакции.

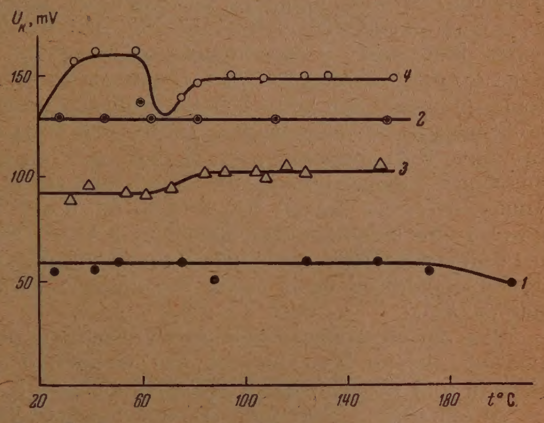


Рис. 8. Зависимость работы выхода от температуры. Кривые U_k образцов. *1* — в вакууме, *2* — в кислороде, *3* — в смеси кислорода с двуокисью углерода, *4* — в смеси кислорода, двуокиси и окиси углерода

Большой интерес представляет вопрос о том, чем отличаются образцы каталитически активные от неактивных. Для выяснения этого мы сопоставили такие параметры активных и неактивных образцов, как работа выхода, энергия активации, сопротивление их и изменения этих величин в атмосфере различных газов, при комнатной температуре и при повышении температуры.

Из сопоставления можно заметить, что активные образцы при комнатной температуре, при впуске газов, показывают большее изменение проводимости и работы выхода. Так, например, при впуске кислорода работа выхода у активных образцов изменяется на 20—40 mV. у неактивных она осталась неизменной. После впуска окиси углерода работа выхода изменилась у активных образцов на 30—40 mV, у неактивных же на несколько милливольт или же совсем не изменялась.

Как показано в одной из наших работ [4], большее изменение вследствие адсорбции газов, проводимости и работы выхода связано с бо́льшим изменением заполнения поверхностных уровней. Так, например, при наблюдаемом изменении работы выхода на 30 mV, как показывают подсчеты, изменение заполнения поверхностных уровней $\Delta N = 10^{10}$ см$^{-2}$. Поэтому можно сделать предварительное заключение: каталитическая реакция $2CO + O_2 \rightarrow 2CO$, на окиси меди связана с поверхностными состояниями и протекает активно в том случае, если на поверхности полупроводника происходит значительное изменение заполнения поверхностных уровней.

Изложенные выше эксперименты показывают, что нами предложена новая методика исследования катализа, основанная на измерении контактной разности потенциалов и электропроводности катализатора. О наступлении каталитической реакции можно судить как по измерению обеих величин, так и по измерению проводимости и контактной разности потенциалов отдельно.

Эта методика имеет то преимущество, что указанные измерения не нарушают нормального протекания каталитической реакции. Кроме того, измерение контактной разности потенциалов по нашему методу осуществляется столь быстро, что это дает возможность следить за ходом реакции.

В данной работе изложен пример применения этой методики для реакции: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ на окиси меди, но она может быть применена и для других реакций.

Большинство катализаторов-полупроводников применяется в виде порошка. Чтобы показать возможность применения нашей методики к изучению катализаторов-порошков, мы проделали такие опыты. Была взята окись меди в виде порошка, замешана с водой и спрессована в виде прямоугольных таблеток (размеры $20 \times 7 \times 1$ мм). Затем последние были прогреты при 200—300° С. Полученные таким образом таблетки были подвергнуты исследованию. Также и в этом случае мы наблюдали и каталитическую реакцию, и скачок контактной разности потенциалов, подобный наблюдаемому на тонкослойных образцах, с той только разницей, что этот скачок был не при 80, а при 120° С (до этой температуры не было ни скачков, ни образования CO_2). Так как прессованные образцы были толстыми и хорошо проводящими, то, понятно, изменение электропроводности было столь незначительным, что мы не могли его наблюдать.

Эти опыты показывают, что указанная методика может иметь широкое применение. Нам кажется, что она наиболее успешно могла бы быть применена для исследования промотирования и отравления катализаторов.

Авторы выражают благодарность проф. В. Е. Лашкареву за ценные советы и обсуждение этой работы.

ВЫВОДЫ

1. В работе изучено изменение проводимости и работы выхода из тонких образцов окиси меди под влиянием температуры и адсорбции CO_2, CO и O_2 и их смеси, в частности, в условиях каталитической реакции. Это дало возможность предложить новую методику исследования каталитической реакции, не нарушающую ее протекания.

2. При наличии каталитической реакции наблюдается (при 80° С) резкое понижение с минимумом в температурном ходе работы выхода и излом в прямой $\lg I\,(^1/_T)$. Как показывает химический анализ смеси газов, при температурах ниже этого излома реакция практически отсутствует, выше — она давала значительные количества углекислоты.

3. Неактивные образцы, на которых, согласно химическому анализу, каталитическая реакция не происходила, ни изменения работы выхода, ни излома в ходе $\lg I\,(^1/_T)$ не показали, хотя и испытывались в аналогичных условиях.

4. Резкое понижение работы выхода и излом $\lg I\,(^1/_T)$ в каталитически активных образцах связаны с протеканием каталитической реакции, а не с наличием углекислоты.

Академия наук Украинской ССР
Институт физики
Киев

Поступила
29.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Zs. f. Phys., 76, 849, 1932.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 22, 311, 1948; 24, 1068, 1930 25, 1214, 1951.
3. В. Е. Лашкарев и В. И. Ляшенко, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд-во АН СССР, 1950.
4. В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 211, 1952.
5. Heterogeneous Catalys, Discuss. of Farad. Soc. № 8, 1950.
6. W. E. Garner, F. S. Stone, P. E. Filey, Proc. Roy. Soc. 197, 204, 1949.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

II. ЗАМЕДЛЕННЫЙ РАЗРЯД-ИОНИЗАЦИЯ

А. Г. Стромберг

По теории кинетических и необратимых волн на ртутном капельном электроде за последние годы появился ряд работ. Это связано с тем, что многие полярографические волны определяются не только скоростью диффузии вещества к электроду, но и другими факторами.

Кроме процесса диффузии подведение вещества к поверхности электрода может затрудняться также целым рядом других кинетических причин, как, например, замедленной диссоциацией комплексов [1, 2], замедленной таутомерией или рекомбинацией ионов [3, 6], каталитическими реакциями в растворе с участием продуктов электродной реакции с образованием исходных веществ [7—9], замедленным проникновением ионов сквозь пленку адсорбированного на поверхности электрода вещества [10, 11] и другими причинами.

Если электродный процесс при этом протекает достаточно быстро, то равновесие на электроде почти не нарушается, и электродный потенциал может быть рассчитан по термодинамическому выражению для равновесного электродного потенциала. Изменение электродного потенциала с силой тока в этом случае связано только с концентрационной поляризацией, т. е. обусловлено изменением концентрации потенциал-определяющих ионов вблизи поверхности электрода из-за медленности их подведения к электроду процессом диффузии и другими кинетическими причинами, перечисленными выше. Такие электродные процессы (полярографические волны) мы будем называть в дальнейшем обратимыми.

На примере обратимых волн на ртутном капельном электроде, контролируемых наряду с процессом диффузии также замедленностью диссоциации комплексных ионов, нами [1] показано, что наличие этого кинетического затруднения не может вызвать отклонения углового коэффициента волны (в координатах $\lg\frac{i}{I-i}$ и φ; i — сила тока при потенциале φ; I — предельный ток) от теоретического значения для чисто диффузионной волны, равного $0{,}059/z$ (z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции, на один ион вещества). Но предельный катодный ток при достаточной замедленности процесса диссоциации может уменьшиться во много раз. На амальгамном капельном электроде при этом должна получиться общая анодно-катодная волна, как и в случае чисто диффузионной волны, но с потенциалом полуволны, немного сдвинутым в положительную сторону.

Эти теоретические соображения можно обобщить, высказав предположение, что любые кинетические затруднения в подведении вещества к поверхности электрода не могут вызвать раздвижения анодной и катодной волны на амальгамном капельном электроде и не могут изменить угловой коэффициент волны.

До сих пор мы рассматривали обратимые электродные процессы, т. е. считали, что электродный процесс протекает достаточно быстро, и поэтому равновесие на электроде практически не нарушается. Но при достаточной замедленности электродного процесса на ртутном капельном электроде кинетика электродного процесса будет влиять, очевидно, на вид полярографической волны. Такие волны мы будем называть необратимыми в отличие от обратимых волн, определяемых замедленностью процесса диффузии и другими кинетическими факторами, затрудняющими подведение вещества к электроду. В случае необратимых полярографических волн равновесие на электроде должно, очевидно, в большей или меньшей степени нарушаться при протекании тока через электрод.

В ряде работ [12, 13] показано, что при учете замедленности процесса разряда ионов водорода уравнение полярографической волны водорода хорошо согласуется с опытными данными. Учет замедленности процесса разряда-ионизации металлов на струйчатом электроде позволил О. А. Есину [14] удовлетворительно объяснить полученные им на опыте поляризационные кривые.

В последнее время в ряде работ [15—17] для учета замедленности процесса разряда на ртутном капельном электроде используется теория абсолютной скорости реакции. При этом авторы этих работ, как правило, ограничиваются формальным вычислением из опытных данных при помощи выведенных уравнений некоторых констант теории абсолютной скорости реакции.

Значительно более плодотворным нам кажется использование представления о токе обмена. Б. В. Эршлер [18] и Рандлес [19] использовали для определения тока обмена метод переменного тока и В. А. Плесков и Н. Б. Миллер [20] — метод радиактивных изотопов. Из этих работ следует, что скорость процесса разряда-ионизации в ряде случаев является достаточно медленной и определяет собой кинетику всего электродного процесса. Геришер [21] использовал эти представления о токе обмена для выяснения состава разряжающихся комплексных ионов на ртутном электроде.

Весьма перспективным для изучения необратимых электродных процессов является, по нашему мнению, использование амальгамного капельного электрода, так как он обладает всеми преимуществами ртутного капельного электрода и в то же время позволяет одновременно изучать катодный и анодный процесс, т. е. процесс разряда и ионизации. В работах А. Г. Стромберга и А. И. Зелянской [22] и других авторов [23, 24] было показано, что для некоторых металлов на амальгамном капельном электроде получаются раздвоенные анодные и катодные волны, в отличие от обратимой общей анодно-катодной волны.

Несовпадение потенциалов полуволн анодного и катодного процесса было обнаружено также в работах [25, 26] по применению осциллографии к полярографии. При этом в ряде работ [24, 27] развивалась формальная теория этих электродных процессов на основе теории абсолютной скорости химических реакций.

Целью данной работы является разработка теории необратимых электродных процессов на амальгамном капельном электроде с использованием представления о токе обмена, вывод основного уравнения анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде (при определенных упрощающих предположениях) и обсуждение некоторых следствий, которые вытекают из этого уравнения.

ВЫВОД ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ НЕОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Рассмотрим амальгамный капельный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы этого металла и индифферентный электролит. Концентрацию атомов металла в амальгаме и ионов металла в растворе полагаем малой по сравнению с концентрацией индифферентного электролита (например, концентрация атомов цинка в амальгаме 0,001 *M*, концентрация ионов цинка в растворе 0,001*M* и концентрация хлористого калия 0,1*M*). Предположим, что мы поляризуем (катодно или анодно) этот амальгамный капельный электрод. При этом пусть, кроме концентрационной поляризации, замедленной стадией электродного процесса является также самый процесс разряда ионов металла из раствора или ионизации атомов металла из амальгамы.

Кроме того, делаем еще следующие упрощающие предположения.

1. Полагаем, что кроме указанных двух стадий нет других замедленных стадий электродного процесса. Заметим при этом, что стадии замедленной электрокристаллизации и замедленной рекомбинации в рассматриваемом случае исключаются, так как электрод жидкий (амальгама), и газы не выделяются при электродном процессе.

2. Полагаем, что замедленность подвода (или отвода) вещества к электроду связана только с замедленностью диффузии вещества к электроду (или от электрода). Миграцией ионов можно пренебречь в связи с наличием в растворе избытка индифферентного электролита.

3. Полагаем, что у поверхности капли амальгамного капельного электрода отсутствуют тангенциальные движения, т. е. на полярограм-

ме отсутствуют максимумы первого и второго рода в связи с добавочным подведением вещества к поверхности электрода конвекционными движениями в растворе.

4. Полагаем, что разряд ионов металла (простых или комплексных) происходит непосредственно путем передачи z электронов с электрода на ион в процессе разряда или, наоборот, ионизация атомов металла из амальгамы происходит путем передачи z электронов атомом металла на электрод в процессе ионизации по уравнению:

$$\mathrm{Me\,X}_p^{(p-z)-} + ze \rightleftarrows \mathrm{Me} + p\mathrm{X}^- .$$

5. Полагаем, что отсутствует саморастворение металла из амальгамы ([28], стр. 285).

6. Полагаем, что ψ_1-потенциал ([28], стр. 12) мал и им можно пренебречь. Диффузный ψ_1-потенциал мал, так как в растворе имеется в большой концентрации индифферентный электролит. Адсорбционный ψ_1-потенциал также будет малым, если считать, что в растворе отсутствуют поверхностно-активные ионы или молекулы.

7. Для упрощения расчетов заменяем во всех формулах активности концентрациями. В более точных расчетах нужно еще учесть коэффициенты активности атомов металла в амальгаме и ионов металла в растворе.

8. Считаем постоянной концентрацию ионов и атомов вблизи поверхности электрода в процессе роста капли амальгамы [13].

9. Считаем коэффициенты разряда и ионизации (α и β) и энергию активации при нулевом потенциале постоянными при разных потенциалах.

Принимая во внимание перечисленные выше предположения *, выведем уравнение необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде. Теория замедленного разряда-ионизации дает следующие выражения для скорости разряда ионов из раствора и для скорости ионизации атомов из амальгамы при данном электродном потенциале ([28], стр. 135, 173):

$$\overrightarrow{i} = k_{\mathrm{I}} c_1' \, e^{-(\alpha / b')\varphi}$$
$$\overleftarrow{i} = k_{\mathrm{II}} c_2' \, e^{(\beta / b')\varphi}, \qquad (1)$$

где $\overrightarrow{i}$ и $\overleftarrow{i}$ — скорости разряда и ионизации при данном потенциале φ; c_1' и c_2' — концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме вблизи поверхности электрода. Заметим при этом, что в связи с наличием концентрационной поляризации при протекании тока через электрод концентрации ионов и атомов металла вблизи поверхности электрода отличаются от средней концентрации атомов металла внутри амальгамы и ионов металла внутри раствора; k_{I} и k_{II} — константы скорости процесса разряда и процесса ионизации при потенциале φ, равном условному нулю ($\varphi = 0$); α и β — коэффициенты теории замедленного разряда-ионизации (при данном потенциале, как следует из термодинамики, $\alpha + \beta = 1$) ([28], стр. 168); $b' = RT / zF = 0{,}0257 / z$ (при 25° С); z — число электронов, принимающих участие в электродном процессе, на один ион; в данном случае это число совпадает с валентностью ионов металла.

---

* Если не делать всех этих упрощающих предположений, то получатся выражения, более точно отражающие действительность, но форма их будет очень сложной, что должно затруднить получение из них выводов, которые можно проверить на опыте.

В дальнейшем мы откажемся от некоторых из этих предположений. Например, мы рассмотрим случай, где ψ_1-потенциал достаточно велик, и выясним, какие при этом получаются дополнительные выводы из теории.

При наличии катодной поляризации скорость разряда $\vec{i}$ превышает скорость ионизации $\overleftarrow{i}$, и их разность равна (среднему во времени) внешнему току i, протекающему через амальгамный капельный электрод:

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = k_{\mathrm{I}} c_1' \, e^{-(\alpha / b')\varphi} - k_{\mathrm{II}} \, c_2' \, e^{(\beta / b')\varphi}. \qquad (2)$$

При равновесном потенциале ($\varphi_{\text{р}}$) скорости разряда и ионизации равны между собой и равны току обмена *

$$i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} = k_{\mathrm{I}} c_1 e^{-(\alpha / b')\varphi_{\text{р}}} = k_{\mathrm{II}} \, c_2 e^{(\beta / b')\varphi_{\text{р}}}, \qquad (3)$$

где i_0 — ток обмена; $\varphi_{\text{р}}$ — равновесный потенциал; c_1 и c_2 — средние концентрации металла в растворе и атомов металла в амальгаме (так как при равновесном потенциале концентрационная поляризация отсутствует, а ψ_1-потенциал равен нулю в соответствии со сделанными выше предположениями).

Из уравнения (3) можно выразить константы скорости k_{I} и k_{II} через ток обмена i_0. Для этого подставим в уравнение (2) значения k_{I} и k_{II} из уравнения (3)

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_1'}{c_1} e^{(\alpha / b')(\varphi_{\text{р}} - \varphi)} - \frac{c_2'}{c_2} e^{-(\beta / b')(\varphi_{\text{р}} - \varphi)}. \qquad (4)$$

Отношение концентраций ионов или атомов соответственно у поверхности электрода и в глубине фаз в уравнении (4) выражаем через силу тока при помощи известных в полярографии соотношений ([29], стр. 149), учитывая, что нами рассматривается катодная поляризация амальгамного капельного электрода (см. также [1]):

$$\frac{c_1'}{c_1} = \frac{I_{\text{к}} - i}{I_{\text{к}}}, \quad \frac{c_2'}{c_2} = \frac{I_{\text{а}} + i}{I_{\text{а}}}, \qquad (5)$$

где $I_{\text{к}}$ и $I_{\text{а}}$ — предельные катодный и анодный токи на амальгамном капельном электроде (численные значения, без учета знака).

Подставляя (5) в (4), получим основное уравнение необратимого электродного процесса на амальгамном капельном электроде при наличии замедленного разряда-ионизации

$$\frac{i}{i_0} = \frac{I_{\text{к}} - i}{I_{\text{к}}} e^{(\alpha / b')\eta} - \frac{I_{\text{а}} + i}{I_{\text{а}}} e^{-(\beta / b')\eta} \qquad (6)$$

($\eta = \varphi_{\text{р}} - \varphi$ — катодная поляризация).

Графическое изображение уравнения (6) при разных значениях i_0, α и β приведено на рисунке.

Это уравнение описывает как катодную, так и анодную поляризацию на амальгамном капельном электроде. При катодной поляризации в уравнении (6) i и η нужно считать положительными величинами, а при анодной поляризации — отрицательными величинами.

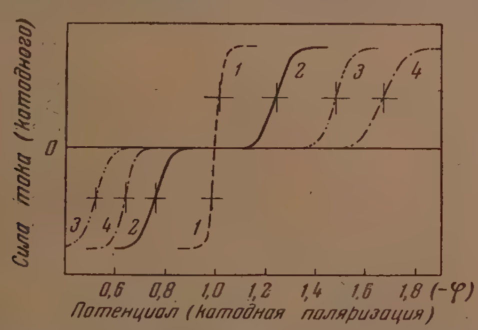
Следует подчеркнуть, что в уравнение (6) входит истинный (фарадеевский) ток, связанный с протеканием на электроде электрохимической реакции. Но на амальгамном капельном электроде часть тока расходуется на заряжение вновь образующейся поверхности амаль-

* Под величиной тока обмена в рассматриваемом случае понимается среднее во времени количество электричества, участвующее в единицу времени в реакции обмена на данном амальгамном капельном электроде между ионами металла в растворе и атомами металла в амальгаме при равновесном потенциале ([28], стр. 134).

гамы (ток заряжения) ([28], стр. 109). Поэтому величина тока i, входящая в уравнение (6) (и во все последующие формулы этой статьи), равна разности между опытными значениями внешнего тока (i') и тока заряжения (i'')* при данном потенциале:

$$i = i' - i''. \tag{7}$$

При бесконечно большом токе обмена ($i_0 = \infty$) уравнение (6) должно перейти в пределе в уравнение обратимой волны (только одна кон-



Необратимые электродные процессы на амальгамном капельном электроде. Графическое изображение основного уравнения (6) при разных значениях i_0, α и β; $I_к = I_а = I$; $z = 2$; $t = 25°$ C. Кривая 1 — обратимая анодно-катодная волна ($i_0 = \infty$); 2 — $i_0 = 10^{-4}I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; 3 — $i_0 = 10^{-8}I$, $\alpha = \beta = 0{,}5$; 4 — $i_0 = 10^{-8}I$, $\alpha = 0{,}35$, $\beta = 0{,}65$; $\varphi_р$ условно принято равным $-1{,}0$ V. В данном случае $\varphi_р = \varphi_{1/2\,обр}$

центрационная поляризация). Подставляя в уравнение (6) $i/i_0 = 0$ и $\eta = \varphi_р - \varphi$ и полагая $\alpha + \beta = 1$, получим [1]

$$\varphi = \varphi_{1/2\,обр} - b \lg \frac{I_а + i}{I_к - i} \tag{8}$$

и

$$\varphi_{1/2\,обр} = \varphi_р - b \lg \frac{I_к}{I_а} = \varphi^0 + \frac{b}{2} \lg \frac{D_2}{D_1}, \tag{9}$$

где $\varphi_{1/2\,обр}$ — обратимый анодно-катодный потенциал полуволны при $i = 1/2\,(I_к - I_а)$; φ^0 — нормальный электродный потенциал амальгамы; D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме**;

$$b = 2{,}3b' = 2{,}3\,\frac{RT}{zF} = \frac{0{,}059}{z} \quad (\text{при } 25°\ \text{C}).$$

Уравнение (8), как легко показать ([28], стр. 164), действительно соответствует уравнению обратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде.

На графике в координатах сила тока — напряжение уравнение (8) изображается в виде общей анодно-катодной волны.

---

* Ток заряжения определяется опытным путем в том же самом приборе; только капельный электрод заполняется не амальгамой, а ртутью, и в растворе отсутствуют ионы данного металла.

** Из уравнения Ильковича $I = 605\, zD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c$ (m — скорость вытекания ртути из капилляра, τ — период капания) получаем

$$I_к / I_а = (D_1 / D_2)^{1/2}.$$

На графике в координатах $\lg \frac{I_а + i}{I_к - i}$ и напряжение уравнение (8) изображается прямой линией с угловым коэффициентом $b = 0{,}059/z$ (при 25° С) (угловой коэффициент волны).

Из уравнения (8) видно также, что обратимая катодная волна на ртутном капельном электроде ($I_а = 0$) и обратимая анодная волна на амальгамном капельном электроде в растворе, не содержащем ионов данного металла, ($I_к = 0$), имеют такие же потенциалы полуволн и такие же угловые коэффициенты, как и обратимая анодно-катодная волна на амальгамном капельном электроде в растворе ионов этого металла.

УРАВНЕНИЕ НЕОБРАТИМОЙ ВОЛНЫ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ МАЛЫХ ТОКАХ ОБМЕНА

Предположим, что ток обмена достаточно мал (по сравнению с катодным и анодным предельными токами), а поляризация (катодная или анодная) достаточно велика, чтобы на большей части волны можно было без большой погрешности пренебречь скоростью обратного процесса (процесса ионизации или разряда соответственно). Это означает, что в уравнении (6) можно отбросить второе (первое) слагаемое в правой части уравнения в связи с его малой величиной по сравнению с первым (вторым) слагаемым. При этом получим для катодного процесса

$$\left.\begin{aligned} \frac{i}{i_0} &= \frac{I_к - i}{I_к} e^{(\alpha / b')\eta} \\ \text{или}\quad \eta &= \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_к}{i_0} + \frac{b}{\alpha}\lg\frac{i}{I_к - i} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

и для анодного процесса

$$\left.\begin{aligned} \frac{i}{i_0} &= \frac{I_а - i}{I_а} e^{(\beta / b')\eta} \\ \text{или}\quad -\eta &= \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а}{i_0} + \frac{b}{\beta}\lg\frac{i}{I_а - i}. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Подставляя в уравнение (10) для катодной поляризации $\eta = \varphi_р - \varphi$, получим

$$\varphi = \varphi_{1/2к} - \frac{b}{\alpha}\lg\frac{i}{I_к - i} \qquad (12)$$

и

$$\varphi_{1/2к} = \varphi_р - \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_к}{i_0}, \qquad (13)$$

где $\varphi_{1/2к}$ — катодный потенциал полуволны (при $i = 1/2\ I_к$).

Подставляя в уравнение (11) для анодной поляризации $\eta = \varphi - \varphi_р$, получим

$$\varphi = \varphi_{1/2а} - \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а - i}{i} \qquad (14)$$

и

$$\varphi_{1/2а} = \varphi_р + \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_а}{i_0}, \qquad (15)$$

где $\varphi_{1/2а}$ — анодный потенциал полуволны (при $i = 1/2\ I_а$).

Прежде чем перейти к исследованию этих уравнений, сделаем приближенную оценку минимальной поляризации и максимального тока обмена, при которых возможно пренебрежение скоростью обратного процесса. Для этого нужно условиться о допустимой погрешности в поляризации при отбрасывании одного из слагаемых в общем уравнении (6) и о максимальном токе, при котором погрешность в поляризации должна быть меньше указанной выше заданной величины.

Будем считать допустимой погрешность в 1% при отбрасывании второго слагаемого в уравнении (6), а минимальный ток (при котором погрешность должна быть меньше 1%) равным одной десятой от катодного или анодного предельного тока. Для упрощения расчетов при этой оценке считаем анодный и катодный предельные токи одинаковыми. Тогда из условия, что второе слагаемое в уравнении (6) в 100 раз меньше, чем первое слагаемое, мы получаем минимальные значения поляризации (при $i = 0,1\ I$) *

$$\eta_{0,1} > \frac{0,123}{z}\ \mathrm{V}, \tag{16}$$

а из уравнения (10) получаем максимальное значение тока обмена

$$\frac{i_0}{I_\text{к}} < 0,09\,(0,0082)^{\alpha} \text{ и } \frac{i_0}{I_\text{а}} < 0,09\,(0,0082)^{\beta}. \tag{17}$$

Таким образом, если (при $\alpha = \beta = 0,5$) ток обмена в 100 раз меньше, чем предельный ток (катодный или анодный), то поляризация при силе тока, равной одной десятой предельного тока, превышает 0,06 V для двухвалентных металлов ($z = 2$), и скоростью обратного процесса можно пренебречь при рассмотрении катодной (или анодной) поляризации при силах тока, превышающих одну десятую часть предельного тока; при этом ошибка будет меньше 1%.

ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ (10)—(15) НЕОБРАТИМОЙ АНОДНОЙ И КАТОДНОЙ ВОЛНЫ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ МАЛЫХ ТОКАХ ОБМЕНА

Из уравнений (13), (15) и (9), которые справедливы для малых токов обмена [см. условия (16) и (17)], получаем

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{1/_2\text{к}} &= \varphi_{1/_2\text{обр}} - \varphi_{1/_2\text{к}} = \frac{b}{\alpha}\lg\frac{I_\text{к}}{i_0} + b\lg\frac{I_\text{а}}{I_\text{к}}\,, \\ \Delta\varphi_{1/_2\text{а}} &= \varphi_{1/_2\text{а}} - \varphi_{1/_2\text{обр}} = \frac{b}{\beta}\lg\frac{I_\text{а}}{i_0} + b\lg\frac{I_\text{к}}{I_\text{а}}\,. \end{aligned} \tag{18}$$

Из уравнений (18) видно, что в случае необратимого электродного процесса на поляризационной кривой в координатах сила тока — напряжение (на полярограмме) не получается общей анодно-катодной волны, а должны получиться две раздельные волны. При этом у катодной волны потенциал полуволны сдвинут в отрицательную сторону, а у анодной волны — в положительную сторону по сравнению с потенциалом полуволны обратимой анодно-катодной волны **. Складывая между собой

---

* Из уравнения $\eta_{0,1} = \eta_{1/_2} + \frac{b}{\alpha}\lg\frac{1}{9}$ [см. уравнение (10)] легко видеть, что для поляризации соответствующей потенциалу полуволны мы получаем для рассматриваемого случая условие (при $i = 1/_2\ I$, $\alpha = 0,5$)

$$\eta_{1/_2} > \frac{0,204}{z}\ \mathrm{V}.$$

** Нужно иметь в виду, что согласно условию (17) $I_\text{а} / i_0 > 100$ и $I_\text{к} / i_0 > 100$. Поэтому $\lg(I_\text{к} / i_0)$ и $\lg(I_\text{а} / i_0)$ в уравнении (18) являются положительными числами.

уравнения (18), получим выражение для разницы анодного и катодного потенциалов полуволн (считаем $\alpha+\beta=1$)

$$\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}} = \varphi_{1/_2\text{а}} - \varphi_{1/_2\text{к}} = \Delta\varphi_{1/_2\text{к}} + \Delta\varphi_{1/_2\text{а}} = -\frac{b}{\alpha\beta}\lg\frac{i_0}{I_\text{к}^{\beta}I_\text{а}^{\alpha}}. \qquad (19)$$

Из уравнения (19) видно, что чем меньше ток обмена, по сравнению с анодным и катодным предельными токами, тем больше разница между анодным и катодным потенциалами полуволн.

Это следствие из теории замедленного разряда-ионизации наглядно иллюстрируется на рисунке кривыми *2* и *3*.

Умножив первое уравнение (18) на α, второе уравнение (18) на β и вычтя второе из первого, получим (считаем $\alpha+\beta=1$)

$$\left.\begin{aligned} &\alpha\varphi_{1/_2\text{к}} + \beta\varphi_{1/_2\text{а}} = \varphi_{1/_2\text{обр}} \\ \text{или}\quad &\alpha\Delta\varphi_{1/_2\text{к}} = \beta\Delta\varphi_{1/_2\text{а}}. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Из уравнений (20) видно, что относительный сдвиг анодного и катодного потенциалов полуволн согласно теории замедленного разряда-ионизации должен быть обратно пропорциональным относительной величине коэффициентов α и β. Но из уравнений (12), (14) и (8) видно, что угловые коэффициенты $b_\text{к}$ и $b_\text{а}$ катодной и анодной волн больше углового коэффициента обратимой анодно-катодной волны, причем они обратно пропорциональны коэффициентам α и β:

$$\begin{aligned} b_\text{к} &= \frac{b}{\alpha} = \frac{0{,}059}{\alpha z}, \\ b_\text{а} &= \frac{b}{\beta} = \frac{0{,}059}{\beta z}. \end{aligned} \qquad (21)$$

Подставляя (21) в (20), получим

$$\frac{\Delta\varphi_{1/_2\text{к}}}{\Delta\varphi_{1/_2\text{а}}} = \frac{b_\text{к}}{b_\text{а}} = \frac{\beta}{\alpha}. \qquad (22)$$

Это значит, что относительный сдвиг волны (катодной или анодной) прямо пропорционален угловому коэффициенту волны (катодной или анодной); или, другими словами, чем сильнее относительный сдвиг волны, тем больше должен быть угловой коэффициент этой волны, т. е. тем положе, растянутее на графике в координатах сила тока — напряжение, должна быть эта волна. Влияние относительной величины коэффициентов α и β на форму и расположение анодной и катодной волны видно из рисунка (кривые *3* и *4*).

При выводе формул (19) и (20) предполагалось, что $\alpha+\beta=1$. Но сумма этих коэффициентов согласно теории замедленного разряда-ионизации должна равняться единице только при данном потенциале ([28], стр. 168, 173); а в формулах (13) и (15) катодный и анодный потенциалы полуволн могут различаться на несколько десятых вольта. В этом случае вместо соотношений (19) и (20) будем иметь

$$\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}} = -\frac{b}{\alpha_1\beta_2}\lg\frac{i_0^{\alpha_1+\beta_2}}{I_\text{к}^{\beta_2}I_\text{а}^{\alpha_1}} \qquad (23)$$

и

$$\alpha_1\Delta\varphi_{1/_2\text{к}} - \beta_2\Delta\varphi_{1/_2\text{а}} = (\alpha_1+\beta_2-1)\,b\lg\frac{I_\text{к}}{I_\text{а}}, \qquad (24)$$

где α_1 — коэффициент разряда при катодном потенциале полуволны; β_2 — коэффициент ионизации при анодном потенциале полуволны.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТОКА ОБМЕНА И КОЭФФИЦИЕНТОВ α И β ИЗ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А. В случае, если ток обмена достаточно мал, возможны следующие четыре способа для вычисления i_0, α и β.

Первый способ. По потенциалам полуволн*. Полагая $\alpha + \beta = 1$, из формулы (20) получаем выражения для вычисления α и β

$$\left.\begin{array}{l} \alpha = \dfrac{\Delta\varphi_{1/_2\text{а}}}{\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}}};\ \beta = 1 - \alpha \\ \text{или} \\ \beta = \dfrac{\Delta\varphi_{1/_2\text{к}}}{\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}}};\ \alpha = 1 - \beta. \end{array}\right\} \quad (25)$$

Из формул (18) и (19) получаем выражения для вычисления тока обмена **

$$\begin{aligned} \lg i_0 &= \alpha \lg I_\text{а} + \beta \lg I_\text{к} - \frac{\alpha}{b}\Delta\varphi_{1/_2\text{к}}, \\ \lg i_0 &= \alpha \lg I_\text{а} + \beta \lg I_\text{к} - \frac{\beta}{b}\Delta\varphi_{1/_2\text{а}}, \quad (26) \\ \lg i_0 &= \alpha \lg I_\text{а} + \beta \lg I_\text{к} - \frac{\alpha\beta}{b}\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}}. \end{aligned}$$

Второй способ. По уравнению волны. Из уравнений (12) и (14) видно, что в координатах η и $\lg \dfrac{i}{I_\text{к} - i}$ или η и $\lg \dfrac{I_\text{а} - i}{i}$ при выполнении условий (16) и (17) на графике должны получаться прямые линии с угловыми коэффициентами b/α и b/β, откуда легко вычисляются коэффициенты α и β.

---

* Легко видеть, что если поставить условием, чтобы при отбрасывании второго слагаемого в уравнении (6) ошибка была меньше 1% при силе тока $i = {}^1/_2 I$, то вместо условий (16) и (17) получим соответственно

$$\eta_{1/_2} > 0{,}146 / zV,$$
$$i_0 / I_\text{к} < (0{,}0033)^\alpha \text{ и } i_0 / I_\text{а} < (0{,}0032)^\beta.$$

** Если сумма $\alpha_1 + \beta_2$ не равна единице, то для расчета α_1, β_2 и i_0 пользуемся формулами, которые являются следствием формул (23) и (24):

$$\alpha_1 = (\alpha_1 + \beta_2)\frac{\Delta\varphi_{1/_2\text{а}} + \lambda}{\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}}},$$

$$\beta_2 = (\alpha_1 + \beta_2)\frac{\Delta\varphi_{1/_2\text{к}} + \lambda}{\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}}}$$

и

$$\lg i_0 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \beta_2}\lg I_\text{а} + \frac{\beta_2}{\alpha_1 + \beta_2}\lg I_\text{к} - \frac{\alpha_1\beta_2}{\alpha_1 + \beta_2}\Delta\varphi_{1/_2\text{ак}},$$

где

$$\lambda = \frac{\alpha_1 + \beta_2 - 1}{\alpha_1 + \beta_2} b \lg \frac{I}{I_\text{а}}$$

Сумму $\alpha_1 + \beta_2$ нужно определить из дополнительных данных, например, по второму способу.

Третий способ. По поляризационным кривым при малых токах. Легко видеть, что при достаточно малых токах обмена [см. формулу (17)] на поляризационных кривых должны быть катодный и анодный участки, на которых экспериментальные точки удовлетворяют двум условиям: а) сила тока значительно меньше предельного тока (например, в 100 раз и более), так что множители $\frac{I_к - i}{I_к}$ и $\frac{I_а + i}{I_а}$ в формуле (6) с достаточной точностью могут быть приняты равными единице; другими словами, это значит, что можно пренебречь концентрационной поляризацией; б) поляризация достаточно велика, и поэтому можно пренебречь скоростью обратного процесса, т. е. одним из слагаемых в формуле (6).

При этом * вместо формулы (6) получим для указанных выше катодного и анодного участков поляризационных кривых выражения ([28], стр. 137):

$$\left.\begin{aligned} \eta &= -\frac{b}{\alpha}\lg i_0 + \frac{b}{\alpha}\lg i \\ &\text{или} \\ \eta &= -\frac{b}{\beta}\lg i_0 + \frac{b}{\beta}\lg i. \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

В координатах η и $\lg i$ опытные точки в соответствии с уравнением (27) должны расположиться на двух прямых линиях, которые пересекаются в точке с координатами $\eta = 0$ и $\lg i = \lg i_0$. Из угловых коэффициентов этих прямых находим коэффициенты α и β.

Четвертый способ. При малых поляризациях. Легко видеть, что при $\eta < 0{,}006$ V экспоненты в формуле (6) можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми и не делая при этом ошибки более 1%. После некоторых преобразований получим из уравнения (6)

$$\eta = \gamma i, \qquad (28)$$

где

$$\gamma = b' \frac{\frac{1}{i_0} + \frac{1}{I_к} + \frac{1}{I_а}}{1 - \alpha\frac{i}{I_к} + \beta\frac{i}{I_а}} \qquad (29)$$

($b' = 0{,}0257 / z$ при 25° С).

Из уравнения (28) видно, что в координатах η и i на графике в общем случае получается кривая линия при малых поляризациях, так как коэффициент γ зависит от силы тока i. Определив угловой коэффициент касательной при равновесном потенциале ($i = 0$), можно вычислить $\gamma_{i=0}$, а затем i_0

$$\gamma_{i=0} = \left(\frac{d\eta}{di}\right)_{i=0} = b'\left(\frac{1}{i_0} + \frac{1}{I_к} + \frac{1}{I_а}\right). \qquad (30)$$

Если ток обмена достаточно мал (например, в 100 раз меньше предельного тока), то вторым и третьим слагаемым в формуле (30) можно пренебречь и $\gamma_{i=0} = b' / i_0$. Отсюда вычисляем ток обмена i_0.

---

* Легко видеть, что катодный участок поляризационной кривой будет иметь с одного конца (ближе к равновесному потенциалу) граничное условие $\eta_{мин} = 0{,}118 / z$ и с другого конца $i_{макс} = 0{,}01\, I_к$, и для анодного участка поляризационной кривой соответствующие граничные условия будут $\eta_{мин} = 0{,}118 / z$ и $i_{макс} = 0{,}01\, I_а$. Ток обмена определяется при этом из условия $i_0 / I_к < 0{,}01\,(0{,}0033)^{\alpha}$ или $i_0 / I_а < 0{,}01\,(0{,}0033)^{\beta}$.

Б. В случае если ток обмена достаточно велик * и скоростью обратного процесса нельзя пренебречь в формуле (6), для вычисления i_0, α и β нельзя пользоваться первыми тремя способами. По четвертому способу можно вычислить i_0 по формуле (30).

Пятый способ. Вычисляют i_0 по формуле (6) при некоторой катодной поляризации, например при $\eta_{к^3/_4}$, которая соответствует силе тока $i_к = {}^3/_4\, I_к$. При этом задаются вначале некоторыми произвольными значениями α и β $(\alpha + \beta = 1)$, например $\alpha = \beta = 0{,}5$. Подобным же образом вычисляют i_0 по формуле (6) при некоторой анодной поляризации $\eta_{а^3/_4}$, которая соответствует силе тока $i_а = {}^3/_4\, I_а$, и при тех же значениях α и β. При правильном выборе значений α и β величина i_0, найденная из катодной и из анодной поляризации, должна получиться, конечно, одинаковой.

Если значения i_0 из этих двух расчетов получились разные, то это указывает на то, что значения α и β выбраны неправильно. Нужно задаться новыми значениями α и β и повторить расчеты i_0 при катодной и анодной поляризации и т. д. до тех пор, пока i_0 не получится из двух соответствующих расчетов (при катодной и анодной поляризации) приблизительно одинаковым.

ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА ОБМЕНА НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Ток обмена, который входит во все предыдущие формулы и который определяется способами, изложенными выше, представляет собой средний во времени ток обмена на данном амальгамном капельном электроде в растворе данного состава, при данной концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме и при данной температуре.

Для вычисления тока обмена, отнесенного к 1 см² поверхности амальгамного капельного электрода (плотность тока обмена), нужно вычисленный одним из перечисленных выше способов ток обмена разделить на среднюю во времени поверхность амальгамы ($\bar{s}$), которая определяется из формулы

$$\bar{s} = 0{,}0051\,(m\tau)^{2/3}, \tag{31}$$

где m (мг/сек.) — количество амальгамы, вытекающей в 1 сек. из капилляра капельного электрода; τ (сек.) — период капания.

Зависимость тока обмена от концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме дается следующей формулой, которая вытекает из формулы (26).

$$i_0 = i_0^0 I_к^{\beta} I_а^{\alpha}, \tag{32}$$

где

$$i_0^0 = e^{-(\alpha\beta/b')\Delta\varphi_{1/2}\,ак}.$$

Если предположить, что разность анодного и катодного потенциалов полуволн не зависит от концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме (а это предположение подтверждается всеми известными опытными данными о необратимых полярографических волнах на амальгамном капельном электроде), то величина i^0_0 в формуле (32) будет являться постоянной, не зависящей от концентрации ионов и атомов металла.

* Вопрос о максимальном токе обмена, при котором необратимость электродного процесса на амальгамном капельном электроде становится практически заметной, будет обсужден нами в следующем сообщении. Отметим здесь только, что если считать за минимальное заметное отклонение от обратимости величину 0,001 V при потенциале полуволны, то рассматриваемое значение тока обмена $i_0 = 7{,}4\ I$ при $I_к = I_а = I$.

Катодный и анодный предельные токи пропорциональны соответственно концентрации ионов металла в растворе (c_1) и атомов металла в амальгаме (c_2)

$$I_к = k_1 c_1 \text{ и } I_а = k_2 c_2, \tag{33}$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты в уравнении диффузионного тока Ильковича соответственно для ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме. Подставляя (33) в (32), получим зависимость тока обмена от концентрации ионов и атомов металла в явном виде*:

$$i_0 = j_0^0 c_1^\beta c_1^\alpha, \tag{34}$$

где

$$j_0^0 = i_0^0 k_1^\beta k_2^\alpha.$$

Из уравнения (34) следует, что ток обмена пропорционален концентрации ионов металла в степени β и концентрации атомов металла в степени α; другими словами, в координатах $\lg i_0$ и $\lg c_1$ или $\lg i_0$ и $\lg c_2$ график должен изображаться прямой линией с угловым коэффициентом соответственно α или β. При одновременном увеличении концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме в определенное число раз ток обмена увеличится во столько же раз (если $\alpha + \beta = 1$).

Температурный коэффициент тока обмена получим, если возьмем производную по температуре от уравнения (26), учитывая, что коэффициент $b = (0{,}0002 / z)\, T$ зависит от температуры и полагая, что $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ не зависит от температуры,

$$\frac{100}{i_0}\frac{di_0}{dT} = \alpha\frac{100}{I_а}\frac{dI_а}{dT} + \beta\frac{100}{I_к}\frac{dI_к}{dT} + \frac{\alpha\beta z}{0{,}0002}\Delta\varphi_{1/2\,ак}\frac{100}{T^2}. \tag{35}$$

Температурные коэффициенты анодного и катодного предельного токов можно считать приближенно одинаковыми**, не зависимыми от температуры и в среднем равными ~1,3—1,6% ([29], стр. 87). Оценка численного значения третьего слагаемого*** в формуле (35) показывает, что оно имеет тот же порядок величины, что и первые два слагаемых. Поэтому ток обмена в несколько раз сильнее зависит от температуры, чем анодный и катодный предельные токи. При этом чем меньше ток обмена (больше $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$), тем он сильнее зависит от температуры. В среднем на каждый градус ток обмена должен увеличиваться на 2—4%.

Зависимость тока обмена от концентрации комплексообразователя получим, если выразим ток обмена при процессе разряда-ионизации комплексов металла

$$Me + p_2X^- \rightleftarrows MeXp_2^{(p_2-z)-} + ze$$

через концентрацию комплексообразователя (c_X):

$$i_0 = k_2' c_M c_X^{p_2} e^{\frac{\beta}{b'}\varphi_p}. \tag{36}$$

---

* Величины j_0^0 и i_0^0 можно назвать нормальным током обмена и приведенным током обмена амальгамного капельного электрода. В следующем сообщении (III) будет дан другой вывод уравнений (32) и (34), из которых независимость $\Delta\varphi_{1/2\,ак}$ от концентрации ионов и атомов металла при малых токах обмена вытекает как следствие теории замедленного разряда-ионизации (см. также [21 и 28]).

** В частности, нами показано [31], что коэффициенты диффузии атомов металлов в ртути имеют тот же порядок величины, что и коэффициенты диффузии ионов этих металлов в водных растворах. Поэтому можно полагать, что и температурные коэффициенты анодных и катодных предельных токов будут близки между собой.

*** Если для оценки третьего слагаемого считать $\alpha = \beta = 0{,}5$; $z = 2$; $\Delta\varphi_{1/2\,ак} = 0{,}4$; $T = 300°$ K, то $\frac{\alpha\beta z}{0{,}0002}\Delta\varphi_{1/2\,ак}\frac{100}{T^2} \approx 1$.

Отсюда получаем

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_X} = p_2 + \frac{\beta}{b} \frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg c_X}, \tag{37}$$

где p_2 — состав комплексов, которые разряжаются непосредственно на электроде.

Предположим [21], что на электроде разряжаются комплексы другого состава, чем те комплексы, которые находятся в растворе. Тогда из термодинамического выражения для равновесного электродного потенциала легко получим следующее соотношение:

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial \lg c_X} = -bp_1, \tag{38}$$

где p_1 — состав комплексов, которые находятся в растворе в преобладающем количестве.

Подставляя (37) в (38), получим

$$\frac{\partial \lg i_0}{\partial \lg c_X} = p_2 - \beta p_1. \tag{39}$$

Из уравнения (39) видно, что с увеличением концентрации комплексообразователя ток обмена может или увеличиваться, или уменьшаться в зависимости от численного значения первого и второго слагаемого. Если $p_2 = \beta p_1$, то ток обмена не зависит от концентрации комплексообразователя. Если состав разряжающихся на электроде комплексов одинаков с составом комплексов в растворе ($p_1 = p_2$), то ток обмена обязательно должен увеличиваться с концентрацией комплексообразователя, так как всегда $p_1(1-\beta) > 0$. Нужно отметить, что проведенные выше рассуждения справедливы лишь в предположении, что комплексообразователь не адсорбируется сильно на поверхности электрода и не влияет на ток обмена за счет изменения ψ_1-потенциала или по другим причинам.

Ток обмена может зависеть от концентрации индифферентного электролита, если последний способен в какой-то степени давать комплексы с ионом металла или адсорбироваться на поверхности электрода.

Природа растворителя должна оказывать большое влияние на ток обмена, так как при этом меняется энергия сольватации ([28], стр. 170), и в связи с этим — энергия активации процесса разряда и ионизации. Ток обмена в сильной степени должен зависеть от концентрации поверхностно-активных веществ.

ВЛИЯНИЕ ψ_1-ПОТЕНЦИАЛА НА НЕОБРАТИМЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Откажемся теперь от сделанного ранее предположения (см. выше) о малости величины ψ_1-потенциала и примем его во внимание при расчетах. Учет влияния изменения ψ_1-потенциала на электродный процесс имеет наибольшее практическое значение* для выяснения влияния добавки поверхностно-активных веществ, когда изменение ψ_1-потенциала может достигнуть несколько десятых вольта ([28], стр. 35). При учете ψ_1-потенциала скорости процессов разряда и ионизации на амальгамном капельном электроде имеют вид ([28], стр. 175):

$$\begin{aligned} \overrightarrow{i} &= k_I c'_1 e^{-\frac{\alpha}{b'}(\varphi-\psi_1)} e^{-\frac{\psi_1}{b'}}, \\ \overleftarrow{i} &= k_{II} c'_2 e^{\frac{\beta}{b'}(\varphi-\psi_1)}. \end{aligned} \tag{40}$$

---

* При экспериментальной работе с амальгамным капельным электродом в растворе, как правило, присутствует избыток индифферентного электролита. Поэтому ψ_1-потенциал, связанный с диффузным строением двойного слоя, очень мал, и его можно не принимать во внимание.

При равновесном потенциале скорости разряда и ионизации равны между собой и равны току обмена

$$i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} = k_I c_1 e^{-\frac{\alpha}{b'}\varphi_p} e^{-\frac{\beta}{b'}\psi_{1p}} = k_{II} c_2 e^{\frac{\beta}{b'}\varphi_p - \frac{\beta}{b'}\psi_{1p}}, \quad (41)$$

где ψ_{1p} — значение ψ_1-потенциала при равновесном потенциале. Подставляя значение констант k_I и k_{II} через ток обмена из (41) в (40) и выражая полученное при этом отношение концентраций c_1'/c_1 и c_2'/c_2 из формулы (5), получим уравнение анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде с учетом ψ_1-потенциала

$$\frac{i}{i_0} e^{-\frac{\beta}{b'}(\psi_{1p}-\psi_1)} = \frac{I_k - i}{I_k} e^{\frac{\alpha}{b'}\eta} - \frac{I_a + i}{I_a} e^{-\frac{\beta}{b'}\eta}. \quad (42)$$

В общем случае ψ_1-потенциал зависит от поляризации η.

Если $\psi_1 = \psi_{1p} = \text{const}$ при различных поляризациях (что практически может быть, когда ψ_1-потенциал мал), то уравнение (42) переходит в ранее выведенное нами уравнение (6).

Формально все уравнения, которые мы вывели ранее без учета ψ_1-потенциала, могут применяться и при учете ψ_1-потенциала, если во все формулы подставлять вместо i_0 величину $i_0 e^{\frac{\beta}{b'}(\psi_{1p}-\psi_1)}$.

Зависимость тока обмена от ψ_1-потенциала (при разряде катионов) видна из уравнения (41). Если ψ_1-потенциал становится более положительным (увеличивается), то ток обмена уменьшается. Наоборот, изменение ψ_1-потенциала в отрицательную сторону вызывает увеличение тока обмена [30].

Большинство изложенных выше теоретических соображений подтверждено нами экспериментально при изучении электродных процессов на амальгамном капельном электроде.

ВЫВОДЫ

1. На основе теории замедленного разряда-ионизации с учетом концентрационной поляризации выведено уравнение необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде. Необратимость электродного процесса характеризуется тремя величинами: током обмена и коэффициентами разряда (α) и ионизации (β). При бесконечно большом значении тока обмена это уравнение переходит в уравнение обратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде.

2. Из теории замедленного разряда-ионизации следует, что катодный и анодный потенциалы полуволн при наличии достаточной замедленности разряда-ионизации различаются между собой. При этом катодный потенциал полуволны сдвинут в отрицательную сторону, а анодный потенциал полуволны — в положительную сторону по сравнению с обратимым анодно-катодным потенциалом полуволны.

3. Сдвиг катодного и анодного потенциалов полуволн зависит от величины тока обмена и относительной величины коэффициентов α и β: чем меньше ток обмена при данной концентрации ионов и атомов металла, тем сильнее различие анодного и катодного потенциалов полуволн.

Относительный сдвиг катодного и анодного потенциалов полуволн обратно пропорционален коэффициентам α и β теории замедленного разряда-ионизации и прямо пропорционален относительной величине угловых коэффициентов волн.

4. Рассмотрены способы расчета коэффициентов α и β теории замедленного разряда-ионизации и тока обмена из поляризационных измерений на амальгамном капельном электроде.

5. Установлена зависимость тока обмена на амальгамном капельном электроде от различных факторов: характеристики капельного электрода, концентрации ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме, температуры, концентрации комплексообразователя и других факторов.

6. Выведено уравнение анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде с учетом величины ψ_1-потенциала.

Уральский государственный университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
26. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
2. R. Tamamushi, N. Tanaka, Repts. Radiation Chem. Research. Inst., Tokyo Univ., 5, 36, 1950.
3. J. Koutecky, R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 337, 1947; R. Brdicka, K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 138, 1947; V. Hanus, R. Brdicka, Chem. Listy, 44, 291, 1950.
4. P. Delahay, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 4944, 1951; P. Delahay, Th. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1437, 1952.
5. P. Ruetchi, G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 35, 1957, 1952.
6. S. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4130, 1952.
7. R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 148, 1933.
8. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 20, 409, 1946; А. Н. Фрумкин и Е. П. Андреева, ДАН, 90, 417, 1953.
9. P. Delahay a. G. Stiehl, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3500, 1952.
10. А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.
11. М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 209, 221, 1457, 1949; 26, 731, 1953; ДАН, 62, 97, 1948; М. А. Лошкарев, ДАН, 72, 729, 1950.
12. А. Н. Фрумкин, Acta phys.-chim. URSS, 18, 23, 1943; З. А. Иофа и А. Колычев, Журн. физ. химии, 14, 58, 1940.
13. Н. Мейман. Журн. физ. химии, 22, 1454, 1948; В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 22, 1466, 1948.
14. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 14, 717, 731, 1940; 17, 159, 1943; О. А. Есин и М. А. Лошкарев, Журн. физ. химии, 13, 794, 1939.
15. P. Delahay, J. Strassner, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5219, 1951; 74, 6232, 1952; P. Delahay, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1190, 1430, 1953.
16. R. Tamamushi, N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 22, 187, 227, 1949, 23, 110, 1950; R. Goto a. I. Tachi, Journ. Electrochem. Soc. Japan, 18, 207, 1950.
17. J. Koutecky, Химия (Сб. чехослов. хим. работ), 18, 183, 1953; J. von Cakenberghe, Bull. Soc. Chim. Belges, 60, 3, 1951; M. Fournier, J. chim. phys., 49, 183, 1952.
18. П. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии 14, 886, 1940; П. Долин, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 907, 916, 1940; Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии 22, 683, 1948; К. Розенталь и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1344, 1948; Б. В. Эршлер, Discuss. Farad. Soc. 1, 269, 1947.
19. J. Randles, Discuss. Farad. Soc., 1, 11, 1947; J. Randles, K. Somerton, Trans. Farad. Soc., 48, 828, 937, 951, 1952.
20. В. А. Плесков и Н. Б. Миллер, ДАН, 74, 323, 1950; Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 165.
21. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953; Z. Elektrochem, 54, 362 1950.
22. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды Комиссии по анал. химии, 4(7), 5, 1952.
23. N. Furman, W. Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5667, 1950.
24. A. Tockstein, Coll. Czech. Chem. Comm., 16, 101, 1951; Сб. чехосл. хим. работ, 1, 302, 1951.
25. J. Heyrovsky, J. Foreit. Zs. phys. Chem., 193, 77, 1943; J. Heyrovsky, Chem. Listy, 40, 229, 1946; Discuss. Farad. Soc., 1, 212, 1947.
26. P. Delahay, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1190, 1953.
27. M. Smutek, Сб. чехосл. хим. работ, 18, 171, 1953.
28. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952.
29. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, НТХИЛ, Москва, 1948.
30. А. П. Мартиросян и Т. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 27, 851, 1953.
31. А. Г. Стромберг, ДАН, 85, 831, 1952.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

VI. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕКСАКАРБОНИЛА МОЛИБДЕНА МЕЖДУ 10,8° и 301° К. ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $Mo(CO)_6$ ПРИ 298,16° К

Д. Н. Астров, Е. С. Ицкевич и К. А. Шарифов

Препарат $Mo(CO)_6$ был предварительно подвергнут трехкратной возгонке в вакууме при 70—80° С (температура начала разложения $>120°$ С). Чистота препарата была оценена по давлению насыщенных паров [1]. После второй возгонки были получены постоянные результаты, соответствующие чистому препарату. Полученные бесцветные кристаллы $Mo(CO)_6$ с линейными размерами 1—3 мм были заложены в калориметр в количестве 119,68 г (в вакууме), что составляет 0,4533 моля (молярный вес 264,01).

Аппаратура, методика и порядок измерений описаны ранее [2]. Различие заключалось в том, что термометр калориметра был сделан сменным и вставлялся в трубку, впаянную коаксиально в калориметр. Кроме того, вместо металлического сосуда Дьюара, окружающего вакуумную рубашку, был использован стеклянный. Откачивая из него пары водорода насосом ВН-2, мы имели возможность понижать температуру до 10,6° К. Теплоемкость пустого калориметра была определена в 134 точках; значения ее были графически выравнены и интерполированы. Отступления экспериментальных точек от кривых графиков позволяют заключить, что последние передают результаты измерений с ошибкой $\sim 0,1\%$. Теплоемкость пустого калориметра составляла от ~ 15 до $\sim 37\%$ теплоемкости навески $Mo(CO)_6$. Поправка на разность количеств теплообменного газа (гелий) в пустом калориметре и в калориметре с образцом лежит ниже предела погрешности. Даже при самых низких температурах мы не заметили какого-либо ухудшения теплообмена, который указывал бы на сорбцию гелия препаратом.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Калория принята равной 4,185 абс. джоулей.

Обработка результатов заключалась в графическом выравнивании температурной зависимости C_p и в определении значений через равные интервалы температуры, которые приведены в табл. 2. Далее, численным интегрированием была получена величина изменения энтальпии и энтропии при нагревании от 11 до 298,16° К.

Так как закон Дебая не выполняется при 11° К, для определения величин энтальпии и энтропии при этой температуре кривая $C_p - T$ была экстраполирована к нулю графически, после чего были проведены вычисления, как указано выше.

Энтальпия $Mo(CO)_6$ при 11° К составляет 19,7 дж·моль$^{-1}$ = 4,7 кал·моль$^{-1}$.

Энтальпия при 298,16° К равна 45203 ± 125 дж·моль$^{-1}$ = 10800 ± 30 кал·моль$^{-1}$.

Энтропия при 11° К составляет 2,72 дж·моль$^{-1}$·град$^{-1}$=0,65 кал·моль$^{-1}$·град$^{-1}$ при 298,16° К равна $327,18 \pm 1,05$ дж·моль$^{-1}$ град.$^{-1}$ = $78,17 \pm 0,25$ кал·моль$^{-1}$ град.$^{-1}$.

Данные о теплоемкости $Mo(CO)_6$ в области низких температур в литературе отсутствуют; при 293,16° К есть значение, предложенное К. А. Шарифовым и С. М. Скуратовым [3]. Значение это получено дифференцированием степенной формулы, описывающей изменение энтальпии с температурой, с коэффициентами, вычисленными по трем экспериментальным точкам между 20 и 99° С. Расхождение с нашим значением при 20° составляет $\sim 3\%$, что следует признать вполне удовлетворительным.

Таблица 1

Теплоемкость карбонила молибдена (экспериментальные данные)

T°K	ΔT град.	C_p кал. 15 / град. моль	T° K	ΔT град.	C_p кал. 15 / град. моль
10,81	0,369	1,23	92,35	0,656	28,68
11,87	1,049	1,59	92,50	0,478	29,04
13,08	0,739	2,02	92,68	0,148	28,81
13,99	0.581	2,37	92,97	0,470	29,57
15,07	0,892	2,90	93,01	0,645	29,01
16,03	0,494	3,35	93,66	0,649	28,94
16,75	0,562	3,67	93,74	0,572	29,33
17,61	0,647	4,14	94,28	0,602	29,10
18,39	0,545	4,53	94,86	0,557	29,25
19,09	0,504	4,90	95,05	0,534	29,51
19,73	0,476	5,16	95,03	0,467	29,51
22,01	1,021	6,70	98,13	0,477	30,14
22,91	0,685	7,12	102,36	0,486	30,77
23,62	0,698	7,57	104,86	0,459	31,02
24,13	1,134	7,91	114,17	1,302	32,72
24,36	0,730	8,18	115,35	0,937	32,85
25,25	0,664	8,40	125,15	0,769	34,86
28,00	0,656	10,17	125,91	0,743	35,00
30.22	0,526	11,36	136,41	1,349	36,71
32,27	0,484	12,48	137,41	0,622	37,29
34,12	0,451	13,36	137,97	0,510	37,05
35,87	0,432	14,18	147,25	0,640	38,81
37,50	0,459	15,06	147,92	0,667	39,04
38,55	0,484	15,46	152,95	0,863	39,16
39,00	0,396	15,74	153,68	0,573	39,35
39,45	0,456	15,93	156,72	0,745	39,71
42.52	0,429	17,04	157,47	0,741	39,85
42,92	0,355	17,28	157,50	0,862	40,02
45,92	0,328	18,29	158,29	0,683	39,59
46,26	0,326	18,32	166,76	0,802	41,14
48,08	0,702	19,06	167,57	0,773	40,95
48,64	0,416	19,30	168,76	0,564	41,88
49,07	0,616	19,37	176,65	0,848	42,78
49,15	0,585	19,40	177,38	0,582	42,91
49,56	0,336	19,47	185,31	0,940	43,81
50,43	1,380	19,71	186,01	0,723	43,92
51,33	0,368	20,04	192,20	1,053	45,18
53,62	0,443	20,68	193,55	0,600	45,37
54,08	0,446	20,94	194,15	0,549	45,86
55,31	0,496	21,56	198,60	0,706	45,65
58,72	0,526	22,34	199,22	0,503	45,69
61,83	0,547	23,21	204,04	0,855	47,67
64,30	0,527	23,67	204,33	1,901	47,89
66,24	0,493	23,93	204,90	0,853	47,64
68,68	0,511	24,54	205,74	0,929	47,96
70,83	0,482	24,98	208,09	0,595	48,59
73,29	0,456	25,35	208,75	0,589	48,52
75,84	0,445	25,81	208,85	1,012	48,46
78,15	0,502	26,39	209,99	1,138	48,55
80,47	0,496	26,76	210,76	1,255	48,68
82,67	0,485	27,29	218,38	0,495	49,42
84,55	0,227	27,81	218,54	0,928	49,89
86,21		28,13	222,42	1,640	49,95
88,13	0,543	28,52	227,24	0,518	50,79
88,18	0,231	27,91	227,89	0,784	50,17
89.09	0,486	28.87	227,98	0,803	50,57
89,80	0,462	28,84	228,83	0,800	50,61
90,36	0,677	28,44	235,74	0,803	51,25
90,53	0,577	29,23	236,54	0,795	51,92
91,06	0,700	28,56	246,39	1,077	52,88
91,71	0,605	28,68	247,42	0,977	53,00
91,99	0,528	28,93	258,19	1,201	53,82
92,21	0,534	29,34	265,92	0,849	54,62

Таблица 1 *(продолжение)*

T°K	ΔT град.	C_p $\frac{\text{кал. 15}}{\text{моль. град}}$	T°K	ΔT град.	C_p $\frac{\text{кал. 15}}{\text{моль. град}}$
276,50	1,991	55,89	292,67	1,379	57,59
277,51	1,969	56,12	298,39	1,893	58,02
278,50	1,984	56,16	299,94	1,200	57,80
279,58	1,968	56,34	301,34	1,594	58,07
291,02	1,928	57,34			

Таблица 2

Теплоемкость карбонила молибдена
(выравненные значения)

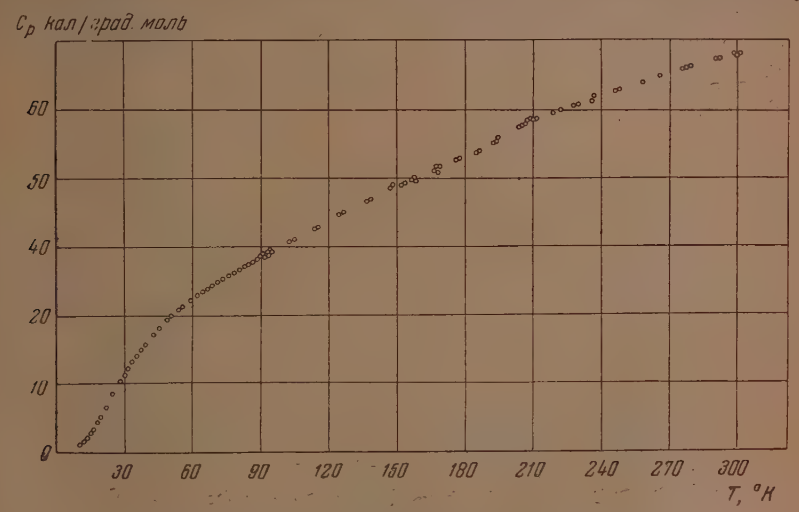
T°K	C_p $\frac{\text{кал.15}}{\text{град.моль}}$	T°K	C_p $\frac{\text{кал. 15}}{\text{град.моль}}$	T°K	C_p $\frac{\text{кал. 15}}{\text{град. моль}}$
11	1,31	58	22,04	180	43,66
12	1,63	62	23,06	185	44,48
13	2,00	66	23,97	190	45,30
14	2,41	70	24,83	195	46,10
15	2,86	74	25,65	200	46,88
16	3,33	78	26,43	205	47,67
17	3,83	82	27,15	210	48,45
18	4,35	86	27,90	215	49,15
19	4,88	90	28,67	220	49,75
20	5,43	95	29,58	225	50,40
22	6,58	100	30,47	230	51,00
24	7,77	105	31,33	235	51,57
26	8,97	110	32,17	240	52,15
28	10,13	115	33,00	245	52,70
30	11,23	120	33,82	250	53,20
32	12,30	125	34,63	255	53,75
34	13,32	130	35,45	260	54,25
36	14,29	135	36,27	265	54,75
38	15,23	140	37,10	270	55,25
40	16,11	145	37,93	275	55,70
42	16,90	150	38,76	280	56,20
44	17,64	155	39,57	285	56,65
46	18,30	160	40,42	290	57,15
48	19,00	165	41,25	295	57,60
50	19,68	170	42,05	298,16	57,92
54	20,90	175	42,87	300	58,10

По данным рентгеновского анализа [4] кристалл $Mo(CO)_6$ образован из молекул и относится к ромбической системе с параметрами ячейки: $a = 12{,}0_2$, $b = 6{,}4_8$ и $c = 11{,}2_3$ Å. Mo, O и C в молекуле лежат на одной прямой. Последнее заключение подтверждается электронографическими данными [5], согласно которым молекула $Mo(CO)_6$ представляет собою правильный октаэдр с расстояниями Mo — C, равными $2{,}08 \pm 0{,}04$ Å, и C — O, равными $1{,}15 \pm 0{,}05$ Å. Расстояния C — O в $Mo(CO)_6$ и в CO одинаковы в пределах погрешности измерения.

Из структурных данных можно предвидеть, что формула Дебая не будет удовлетворять опытным данным. Действительно, кривая зависимости теплоемкости $Mo(CO)_6$ от температуры (см. рисунок) существенно отличается от случая простых решеток и по характеру своему похожа на кривую бензола [6] или толуола [7].

Формула Дебая не выполняется даже ниже 20° K. Если изобразить результаты измерения в координатах $\lg C_p$ и $\lg T$, экспериментальные данные между 11 и 18° K прекрасно укладываются на прямой, описываемой уравнением $C_p = kT^x$, где $x = 2{,}47 \pm 0{,}05$ и $k = 0{,}00350 \pm 0{,}00007$.

Найдено [8], что у многих молекулярных кристаллов, трансляционные частоты имеют один порядок величины с частотами крутильных колебаний. Повидимому, у гексакарбонила молибдена при самых низких температурах возбуждаются крутильные и трансляционные колебания молекул. Кроме того, возможно, что при достаточно низких температурах



Кривая зависимости теплоемкости $Mo(CO)_6$ от температуры

начинают возбуждаться внутримолекулярные степени свободы, в частности крутильные колебания CO-групп. Это предположение подтверждается большой величиной молярной теплоемкости — около 20 кал/град·моль при 50° K.

Авторы приносят благодарность Я. И. Герасимову и П. Г. Стрелкову за постоянное внимание к работе и ценные указания.

ВЫВОДЫ

1. Измерена теплоемкость $Mo(CO)_6$ между 10,63 и 302,1° K; приведена таблица сглаженных значений теплоемкости от 11 до 300° K.

2. Энтальпия $Mo(CO)_6$ при 298,16° K найдена равной 45203 ± ± 125 дж·моль$^{-1}$ = 10800 ± 30 кал·моль$^{-1}$.

3. Энтропия $Mo(CO)_6$ при 298,16° найдена равной 327,18 ± ± 1,05 дж·моль$^{-1}$·град.$^{-1}$ = 78,17 ± 0,25 кал·моль$^{-1}$·град.$^{-1}$.

4. Отмечено, что выше 11° K температурная зависимость теплоемкости $Mo(CO)_6$ не описывается формулой Дебая, хорошо удовлетворяя между 11 и 18° K эмпирической зависимости $C_p = 3{,}5 \cdot 10^{-3} T^{2,47}$.

Московский государственный институт
мер и измерительных приборов
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Резухина и В. В. Швырев, Вестн. МГУ, № 6, 41, 1952.
2. П. Г. Стрелков, Е. С. Ицкевич, В. Н. Кострюков, Г. Г. Мирская и Б. Н. Самойлов, Журн. физ. химии, 28, 459, 1954.
3. К. А. Шарифов и С. М. Скуратов, ДАН АзССР, 9, 377, 1953.
4. W. Rüdorff u. U. Hofmann, Zs. phys. Chem., (B), 28, 351, 1935.
5. L. O. Brockway, R. V. G. Ewens a. M. W. Lister, Trans. Farad. Soc., **34**, 1350, 1938.
6. R. C. Lord, J. E. Ahlborg, a. D. H. Andrews, Journ. Chem. Phys., **5**, 649, 1937.
7. K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 2738, 1929.
8. Ш. Ш. Раскин и Ф. И. Скрипов, ЖЭТФ, **26**, 479, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Л. М. Катаева и З. С. Смуткина

Явление полиморфизма весьма интересно, широко распространено в природе, и его изучение имеет определенное практическое значение.

В последние годы внимание исследователей привлекает к себе вопрос о связи полиморфизма со структурой молекул. Так, С. С. Уразовский [1, 2] развивает новые идеи о полиморфизме, как о явлении сопряженной изменчивости молекулярных и кристаллических структур. Согласно теории молекулярной полиморфии С. С. Уразовского различие в свойствах отдельных полиморфных модификаций данного вещества обуславливается не только разницей в строении кристаллических решеток, но и некоторым различием в структуре молекул этого вещества. Отсюда следует, что полиморфные модификации одного и того же вещества должны различаться между собой по физико-химическим свойствам не только в кристаллическом состоянии, но и в растворах и расплавах.

Настоящая работа посвящена изучению полиморфизма монохлоруксусной кислоты. Монохлоруксусная кислота является монотропнополиморфным веществом, имеющим три кристаллические модификации: α-модификация (т. пл. 62,3° С), β-модификация (т. пл. 56,6° С) и γ-модификация (т. пл. 50,5° С).

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

В литературе [3] имеется указание о способе получения β-модификации монохлоруксусной кислоты. Однако, как показали наши опыты, это указание является недостаточным.

Нами была уточнена методика, по которой из расплава монохлоруксусной кислоты получается всегда именно желаемая кристаллическая форма. Для получения β-модификации монохлоруксусную кислоту следует поместить в пробирку с боковым отводом, к которому присоединена хлоркальциевая трубка. В пробирку через пробку вставляется термометр и мешалка. Кислота нагревается до 100° С, затем расплав медленно охлаждается в бане до температуры плавления β-модификации (56,6° С) и выдерживается при этой температуре 20—30 мин. Далее пробирка вынимается из бани, и охлаждение ведется на воздухе до температуры 53—52° С. По достижении этой температуры следует осторожно привести в действие мешалку для того, чтобы вызвать наступление процесса кристаллизации. Кристаллизация начинается при 50—49° С и сопровождается скачком температуры до 56,6° С. Перемешивание в процессе кристаллизации не допускается.

Методика получения γ-модификации монохлоруксусной кислоты: прежде всего необходимо исходную кислоту расплавить, нагреть до 100° С и выдержать ее при этой температуре в течение 2 час. Расплав монохлоруксусной кислоты медленно охлаждается в бане от 100 до 45° С. Начиная от 45° С, далее следует вести быстрое охлаждение расплава. Для этого пробирка с кислотой вынимается из глицериновой бани, имеющей температуру 45° С, и погружается в водяную баню, температура которой дол-

жна быть 13—15° С. Монохлоруксусная кислота моментально затвердевает, образуются кристаллы γ-модификации.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что одним из факторов, влияющих на получение полиморфных модификаций, является необходимость выдержки расплавленного образца при температуре плавления той или иной модификации. Так, если расплав монохлоруксусной кислоты не выдерживать при температуре плавления β-модификации в течение 20—30 мин., то получаются невоспроизводимые результаты (получаются кристаллы то α-, то β-модификации).

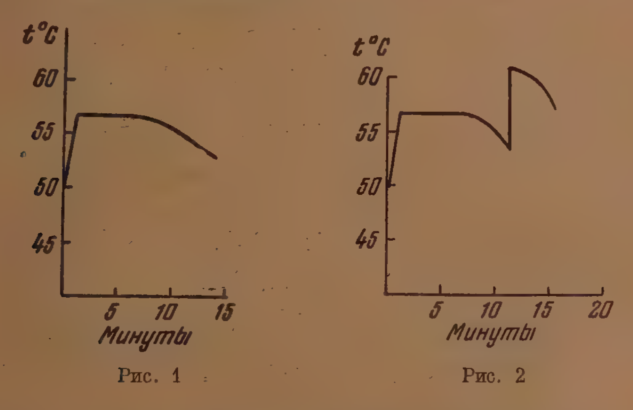


Рис. 1 Рис. 2

Точно так же при получении γ-модификации необходимо жидкий расплав выдерживать при 50° С не менее 20—30 мин. Выдерживание расплава при температуре плавления той или иной модификации приводит к такой взаимной ориентации молекул, которая осуществляется в кристаллах соответствующей модификации. Глубокое переохлаждение и быстрый процесс кристаллизации способствуют образованию γ-модификации монохлоруксусной кислоты. Нами было замечено также, что на процесс образования той или иной модификации монохлоруксусной кислоты оказывает влияние форма сосуда, в котором происходит кристаллизация. При соблюдении указанной выше методики получения β-модификации в широких пробирках (диаметр 22 мм) всегда получается именно β-модификация; в более узких пробирках (диаметр 10 мм) лишь иногда получается β-, а иногда и γ-модификация. В капиллярах же всегда получается только γ-модификация.

Опыты, проведенные по исследованию устойчивости β-модификации монохлоруксусной кислоты, показали, что она довольно устойчива в отсутствие кристаллов α-формы и при исключении механического воздействия. Так, полученные нами в пробирке кристаллы β-модификации сохранились в течение недели, о чем свидетельствовала снятая по истечении этого времени кривая нагревания.

При наличии механических воздействий на кристаллы ни β-, ни γ-модификация не сохраняются. Так, например, если в процессе кристаллизации β-модификации на кристаллы оказывать механическое воздействие (перемешивать мешалкой), то уже после некоторого охлаждения образовавшихся кристаллов до температуры 53—54° С наблюдается скачок температуры до 58—61,5° С. Этот скачок температуры (выделение скрытой теплоты превращения) свидетельствует о том, что под влиянием механического воздействия произошло превращение β- в α-модификацию. На рис. 1 и 2 изображено графически изменение температуры со временем, начиная от момента начала кристаллизации β-модификации, при отсутствии механического воздействия на кристаллы (рис. 1) и при наличии его (рис. 2).

При механическом воздействии (перемешивание) на расплав, из которого выделяются кристаллы γ-модификации, наблюдается следующее: в течение некоторого времени, пока еще бо́льшая часть вещества представляет собой жидкость, кристаллы γ-модификации сохраняются. При дальнейшем перемешивании наблюдается скачок температуры от 50,5 до 56,6° С, свидетельствующий о превращении γ- в β-модификацию. Получившаяся таким образом β-модификация сохраняется в течение 6—8 мин., после чего происходит превращение ее в α-модификацию, сопровождающееся новым скачком температуры до 61,5° С.

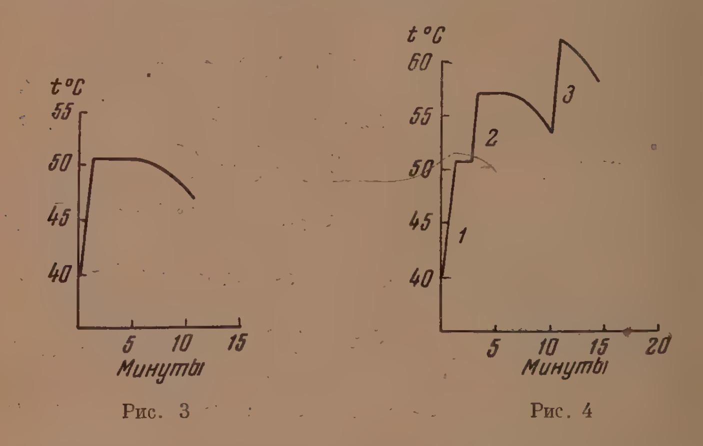


Рис. 3 Рис. 4

Для иллюстрации сказанного приводим рис. 3, на котором представлено изменение во времени температуры монохлоруксусной кислоты с момента начала кристаллизации γ-модификации при отсутствии перемешивания, и рис. 4, изображающий ту же зависимость при наличии механического воздействия на кристаллы (перемешивание). Первый скачок температуры (*1*) на рис. 4 соответствует выделению скрытой теплоты кристаллизации γ-модификации. Второй скачок (*2*) — результат выделения скрытой теплоты превращения γ- в β-модификацию. И, наконец, третий скачок температуры (*3*) есть следствие выделения скрытой теплоты превращения β-кристаллов в кристаллы α-модификации под влиянием механического воздействия.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ α- И β-МОДИФИКАЦИЙ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Согласно теории молекулярной полиморфии С. С. Уразовского, различие в физико-химических свойствах полиморфных модификаций данного вещества должно сохраняться даже после того, как будет разрушена кристаллическая решетка в результате плавления или растворения.

Мы задались целью провести сравнительное изучение поверхностного натяжения растворов и расплавов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты.

Приготовление растворов β-модификации осуществлялось следующим образом: растворение β-кристаллов проводилось непосредственно в том сосудике, в котором эти кристаллы были получены. По окончании кристаллизации и снижении температуры до 20—25° С через боковой отвод пробирки (чтобы не вынимать пробку с термометром) осторожно по стенкам приливался растворитель — ацетон. Таким образом исключалось механическое воздействие на кристаллы, которое могло бы вызвать превращение β-кристаллов в кристаллы α-модификации. Далее, пробирка

с раствором помещалась в термостат, где температура поддерживалась постоянной с точностью до 0,1° С.

Измерение поверхностного натяжения производилось методом наибольшего давления образования пузырьков в модификации П. А. Ребиндера. Разница уровней жидкости в манометрической трубке определялась при помощи микрокатетометра с точностью 0,1 мм. Воздух, шедший на образование пузырьков, проходил через трубку с хлористым кальцием (для осушения) и через так называемый «гусек» — сосудик, в котором воздух соприкасался с поверхностью налитого туда ацетона, насыщался парами его. «Гусек» применялся для того, чтобы предотвратить изменение концентрации исследуемого раствора в процессе измерения за счет испарения легколетучего растворителя.

Таблица 1

α-модификация $ClCH_2COOH$				β-модификация	
c, моль/л	$\sigma_\alpha^{13°}$	c, моль/л	$\sigma_\alpha^{13°}$	c, моль/л	$\sigma_\beta^{13°}$
0,00	24,20	2,10	26,09	0,00	24,20
0,25	24,51	2,26	26,30	1,94	26,15
0,50	24,84	2,57	26,56	2,64	26,99
0,76	24,87	2,68	26,48	2,70	26,90
1,03	25,02	2,98	27,26	3,03	26,95
1,37	25,51	3,03	26,90	3,07	26,93
1,77	25,83	3,24	27,35	3,10	27,00
2,02	26,10	3,26	27,30	3,20	27,36

Примечание. $\sigma_\alpha^{13°}$, $\sigma_\beta^{13°}$ — величины поверхностного натяжения ацетоновых растворов соответственно α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты при 13°С.

Таблица 2

c, моль/л	$\sigma_\alpha^{20°}$	c, моль/л	$\sigma_\beta^{20°}$
0,00	23,84	0,00	23,84
0,91	24,10	0,75	23,87
1,16	24,20	1,30	24,60
1,56	24,75	2,09	25,20
2,12	25,40	2,10	25,35
3,00	26,47	2,99	26,35
3,14	26,58	3,15	26,25

Измерение поверхностного натяжения проводилось параллельно двумя капиллярными кончиками; для каждого из них делалось не менее чем пять отсчетов. Результат вычислялся как среднее из всех этих измерений (т. е., по крайней мере, как среднее из десяти). Константы кончиков определялись по свежеперегнанному над натрием криоскопическому бензолу и четыреххлористому углероду. Было проведено измерение поверхностного натяжения ряда ацетоновых растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты в области концентраций от 0 до 3,2 моль/л при температурах 13 и 20° С. Результаты всех измерений сведены в табл. 1, 2.

На рис. 5 представлено графически поверхностное натяжение ацетоновых растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты при 13° С.

На рис. 6 изображено поверхностное натяжение ацетоновых растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты при 20° С.

Измерение поверхностного натяжения расплавов α-модификации монохлоруксусной кислоты было проведено при восьми различных температурах. Соответствующие данные приводятся в табл. 3.

Кристаллы β-модификации получались непосредственно в сосудике, в котором производилось далее измерение поверхностного натяжения

Таблица 3

Поверхностное натяжение расплавов α-модификации $ClCH_2COOH$

Расплав I		Расплав II		Среднее значение	
t° C	σ	t° C	σ	t° C	σ
50	37,54	50	37,72	50	37,63
60	36,43	55	37,15	55	37,15
65	36,02	60	36,57	60	36,50
				65	36,02
70	35,42	70	35,42	70	35,42
80	34,23	80	34,15	80	34,19
90	33,19	90	33,27	90	33,23
100	32,10	100	32,12	100	32,11

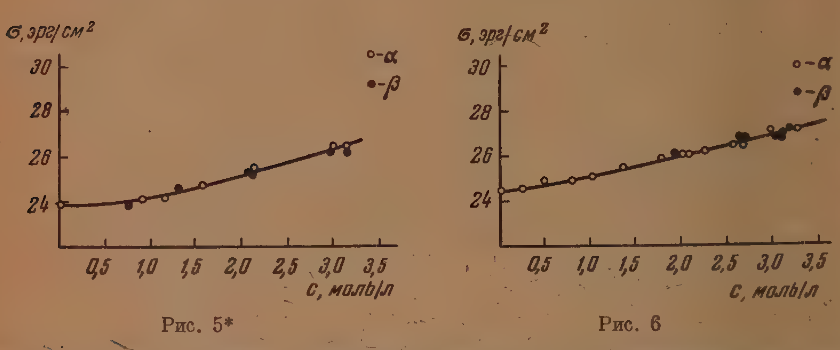


Рис. 5*

Рис. 6

расплава. Было проведено измерение поверхностного натяжения для пяти различных расплавов β-модификации монохлоруксусной кислоты. Результаты этих измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Поверхностное натяжение расплавов β-модификации $ClCH_2COOH$

t° C	Поверхностное натяжение σ					
	Расплав I	Расплав II	Расплав III	Расплав IV	Расплав V	Среднее значение
40	38,90	—	—	38,65	—	38,77
50	37,62	37,70	37,80	37,58	—	37,67
55	—	—	—	37,12	—	37,12
60	36,58	36,75	36,66	36,52	—	36,63
65	—	36,10	—	—	—	36,10
70	—	—	35,50	—	35,67	35,58
80	34,20	—	34,35	—	34,26	34,27
90	—	—	—	—	33,34	33,34

На рис. 7 изображена зависимость поверхностного натяжения от температуры расплавов α- и β-модификации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрение экспериментального материала показывает, во-первых, что при измерении поверхностного натяжения (метод П. А. Ребиндера) расплавов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты, а также их ацетоновых растворов не удалось обнаружить различия между α- и β-модификациями. Во-вторых, из приведенных данных видно, что монохлоруксусная кислота по отношению к ацетону является поверхностно-инак-

* Масштаб рис. 5—8 уменьшен редакцией.

тивным веществом. В соответствии с этим изотермы поверхностного натяжения ацетоновых растворов монохлоруксусной кислоты имеют характер кривых, вогнутых к оси абсцисс.

Наше исследование по поверхностному натяжению растворов и расплавов α- и β-модификаций $ClCH_2COOH$ не является единственным. Аналогичная работа была проведена ранее С. С. Уразовским и И. А. Щербаковым [3]. В их статье приводятся следующие две изотермы поверхностного натяжения для ацетоновых растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты при температуре 13° С.

Рис. 8 показывает зависимость поверхностного натяжения от концентрации ацетоновых растворов двух форм монохлоруксусной кислоты при 13° С. (Рисунок воспроизводится из работы С. С. Уразовского и И. А. Щербакова [3].) Числовых данных по измерению поверхностного натяжения в тексте этой статьи не приводится. Измерения проводились

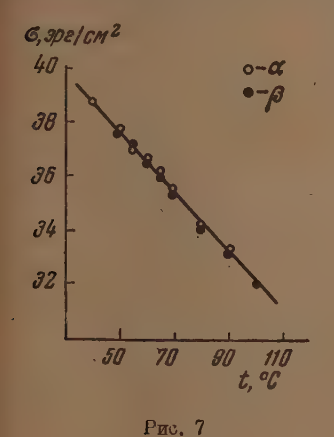


Рис. 7

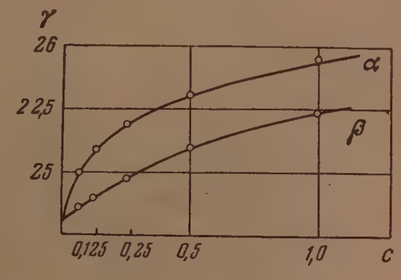


Рис. 8

также методом наибольшего давления образования пузырьков в модификации П. А. Ребиндера. Была исследована область концентраций только до $c = 1$ моль / л. Странным кажется отсутствие какого-либо разброса точек на графике, выполненном в очень крупном масштабе. Повидимому, повторные опыты для растворов одинаковой концентрации не проводились.

Изотерма поверхностного натяжения для ацетоновых растворов монохлоруксусной кислоты у С. С. Уразовского и И. А. Щербакова имеет выпуклый вид, несмотря на то что данная кислота по отношению к ацетону является поверхностно-инактивным веществом. Хорошо известно, что появление поверхностно-инактивного вещества в растворе не может вызвать сразу сильного изменения его поверхностного натяжения, ввиду отрицательной адсорбции такого вещества в поверхностном слое раствора. Увеличение концентрации поверхностно-инактивного вещества приводит к все возрастающему влиянию его на поверхностное натяжение раствора. В соответствие с этим изотерма поверхностного натяжения для растворов поверхностно-инактивного вещества всегда имеет вогнутый характер.

Высказанные здесь соображения, а также результаты наших опытов заставляют нас подвергнуть сомнению данные С. С. Уразовского и И. А. Щербакова по поверхностному натяжению ацетоновых растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты и их вывод о том, что «открыт эффект существенного различия в . . . поверхностном натяжении... двух модификаций монохлоруксусной кислоты в неводных растворах» [3].

В отличие от С. С. Уразовского и И. А. Щербакова нами была исследована большая область концентраций (от 0 до 3,2 моль / л). Всего было исследовано по поверхностному натяжению 21 раствор α-модификации и 13 растворов β-модификации, причем растворы β-модификации готовились преимущественно высокой концентрации (2—3 моль / л), так

как в соответствии с данными С. С. Уразовского и И. А. Щербакова следовало ожидать, что различие в поверхностном натяжении растворов α- и β-модификаций наиболее ярко должно проявиться при больших концентрациях растворов. Расхождение в поверхностном натяжении растворов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты при одной и той же концентрации лежит в пределах ошибки опыта ($\pm 0{,}2$ эрг / см^2).

Результаты нашего исследования нельзя рассматривать как факты, опровергающие теорию молекулярной полиморфии. Они свидетельствуют лишь о том, что по поверхностному натяжению две полиморфные модификации одного и того же вещества в растворах и расплавах либо совсем не различаются, либо если и различаются, то столь мало, что это различие не может быть обнаружено при измерении поверхностного натяжения данным методом. По всей вероятности, поверхностное натяжение не может быть использовано в качестве критерия различия молекулярных форм вещества.

ВЫВОДЫ

1. Уточнена методика получения β- и γ-модификаций монохлоруксусной кислоты.

2. Установлено, что ни расплавы α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты, ни их ацетоновые растворы не отличаются друг от друга по величине поверхностного натяжения. (Измерение поверхностного натяжения проводилось методом наибольшего давления образования пузырьков в модификации П. А. Ребиндера.)

3. При использовании указанного метода измерения поверхностного натяжения зависимость $\sigma - T$ для расплавов α- и β-модификаций монохлоруксусной кислоты выражается непрерывной прямой без какого-либо излома, соответствующего температуре плавления β-модификации.

4. Монохлоруксусная кислота по отношению к ацетону является поверхностно-инактивным веществом, и изотерма поверхностного натяжения ацетоновых растворов ее имеет вогнутый вид.

Государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступила
14. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Уразовский, Труды Харьковского химико-технологического института им. С. М. Кирова, в. 5, 1945.
2. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, Изд-во АН УССР, Киев, 1950.
3. С. С. Уразовский, И. А. Щербаков, Журн. физ. химии, 22, 417, 1948.

ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ ВОДОРОДА И ЕМКОСТЬ ДВОЙНОГО СЛОЯ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ

При исследовании кинетики выделения водорода на свинцовом, кадмиевом и таллиевом электродах в кислых растворах электролитов было установлено [1—3], что в некоторой области потенциалов, близкой к точке нулевого заряда электродного металла, наблюдается значительное изменение зависимости скорости этой реакции от потенциала. Переход из области высоких катодных поляризаций, соответствующей отрицательному заряду электродной поверхности, в область поляризаций, соответствующую положительному заряду, сопровождается снижением перенапряжения водорода. При потенциалах, лежащих отрицательнее и положительнее области спада, зависимость между скоростью выделения водорода и величиной потенциала соответствует уравнению Тафеля, однако с различными значениями постоянной a.

В результате дальнейшего исследования [4], проведенного со свинцовым электродом в растворах различного анионного состава, было установлено, что наблюдаемое снижение перенапряжения является следствием активированной адсорбции анионов поверхностью электродного металла.

Для понимания механизма влияния адсорбирующихся анионов на кинетику выделения водорода представлялось интересным установить зависимость между наблюдаемым снижением перенапряжения и изменением строения границы раздела металл — раствор. Для решения этой задачи в настоящей работе наряду с измерением скорости выделения водорода измерялась дифференциальная емкость двойного электрического слоя свинцового электрода в широкой области потенциалов, включающей значение, соответствующее нулевому заряду поверхности электродного металла.

Известно [5—8], что по результатам таких измерений можно судить как о состоянии границы раздела, так и об изменении этого состояния с потенциалом электрода и другими параметрами системы.

Учитывая, что кинетика выделения водорода испытывает резкое изменение в области потенциалов, близкой к точке нулевого заряда электродного металла, естественно было ожидать, что состояние поверхности, а следовательно, и емкость двойного слоя будут претерпевать заметное изменение в этой области потенциалов.

Измерение емкости осуществлялось при помощи переменного тока различной частоты (от 200 до 2000 гц) по описанному ранее методу [9]. Параллельно с изменением емкости определялось также поляризационное сопротивление электрода (R). Вспомогательным электродом для поляризации переменным током служил цилиндр из платиновой жести, в центре которого помещался испытуемый электрод. Перед погружением в раствор платиновый цилиндр прокаливали в пламени паяльной горелки и обрабатывали горячей смесью HNO_3 и HCl, после чего тщательно промывали дважды дестиллированной водой. Как показали опыты, присутствие в растворе металлической платины не влияло на величину перенапряжения водорода на свинце. Амплитуда колебания потенциала вблизи заданного значения составляла ± 15 mV. Во всех наших опытах измерению емкости (снятию C — φ кривой) предшествовала предварительная продолжительная поляризация электрода при определенном значении потенциала. Время этой поляризации было достаточным для установления в системе адсорбционного равновесия, отвечающего данному потенциалу. Для того чтобы исключить или свести к минимуму адсорбционные изменения в системе во время самого измерения, кривые емкость — потенциал снимались по возможности быстро. Наряду с «быстры-

ми» были получены также «медленные» кривые. В этом случае при каждом потенциале фиксировалось только устойчивое значение емкости.

Величина потенциала регулировалась и поддерживалась при каждом данном значении при помощи поляризации электрода постоянным током, величина которого во всех случаях фиксировалась. В результате, по данным, полученным в одном и том же опыте, можно было построить не только $C - \varphi$ и $R - \varphi$ кривые, характеризующие зависимость величины дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления от потенциала, но и $\varphi - \lg i$ кривую, характеризующую соответствующую зависимость для скорости выделения водорода. Это давало возможность сопоставлять данные кинетических и емкостных измерений, полученные в одинаковых условиях.

Все опыты были проведены с гладкими электродами, изготовлявшимися из спектрально чистых образцов свинца. Очистка электродов перед употреблением осуществлялась при помощи сострагивания верхнего слоя металла хорошо отточенной стамеской из специальной стали. Для приготовления растворов использовалась вода двойной дистилляции. Химически чистые серная и соляная кислоты подвергались дополнительной очистке путем перегонки. Химически чистая $HClO_4$ дополнительной очистке не подвергалась. Употреблявшиеся для приготовления растворов нейтральные соли предварительно очищались двукратной перекристаллизацией с последующей прокалкой при 450—500° С. Все измерения проводились в атмосфере водорода. Для создания водородной атмосферы применялся электролитический водород, который тщательно очищался от следов кислорода и других примесей при помощи методов, описанных ранее [2]. Раствор предварительно насыщался водородом и катодно поляризовался для очистки от посторонних примесей с дополнительным свинцовым катодом.

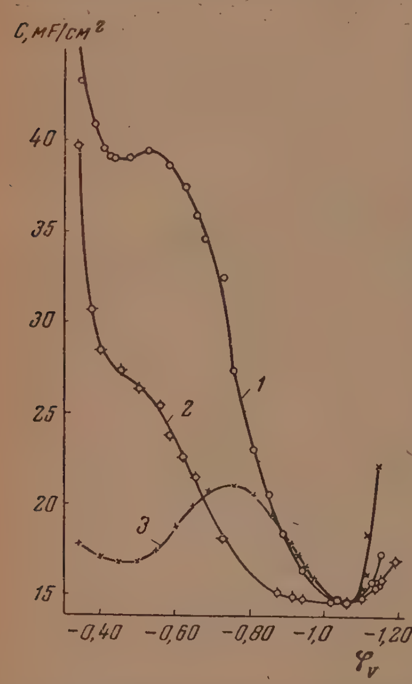


Рис. 1. Зависимость емкости электрода от потенциала: *1* — в растворе 1,0 *N* HCl; *2* — в растворе 1,0 *N* H_2SO_4; *3* — в растворе 1,2 *N* $HClO_4$

Очищенный раствор переводился в основную ячейку, не приходя в соприкосновение с воздухом. Шлифы и краны стеклянной ячейки, в которой проводились измерения, смачивались тем же раствором или дважды дистиллированной водой. Величина потенциала электрода измерялась относительно обратимого водородного электрода в том же растворе при помощи катодного вольтметра, имевшего входное сопротивление, равное $10^{12}\,\Omega$. Перед началом измерения электрод подвергался продолжительной (5—6 час.) катодной поляризации при непрерывном насыщении раствора водородом. Измерения проводились при постоянной температуре ($20 \pm 0{,}1°$ С).

Основные опыты были проведены в 1,0 *N* растворах H_2SO_4 и HCl, 1,2 *N* растворе $HClO_4$, а также в растворах 1,0*N* H_2SO_4, содержавших одновременно калиевую соль галоидоводородной кислоты в количестве 0,1 г-экв./л.

ЗАВИСИМОСТЬ ЕМКОСТИ ОТ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА И СОСТАВА РАСТВОРА

На рис. 1 и 2 приведены $C - \varphi$ кривые, полученные быстрым измерением после предварительной поляризации электрода при потенциале, лежащем отрицательнее значений, соответствующих перепаду на стационарной $\varphi - \lg i$ кривой. Как видно из приведенных данных, в некоторой области потенциалов величина дифференциальной емкости имеет минимальное значение, не зависящее от состава раствора. Ветвь $C - \varphi$ кривой, лежащую левее минимума, в дальнейшем обсуждении условимся называть анодной, а ветвь, лежащую правее, — катодной.

При достаточном сдвиге потенциала в сторону положительных значений от области минимума наблюдается замедление или прекращение роста емкости. В некоторых случаях, как это, например, наблюдается в растворе $HClO_4$, при этих потенциалах кривая проходит через максимум.

Однако при дальнейшем смещении потенциала в сторону положительных значений эта задержка или уменьшение емкости сменяется еще более быстрыми ростом.

Изменение природы электролита сопровождается изменением положения и хода только анодной ветви кривой емкости. Переход в ряду $SO_4'' < Cl' < Br' < J'$ приводит к смещению анодной ветви в сторону отрицательных значений потенциалов и увеличению ее наклона. Соответственно с этим в том же ряду наблюдается сужение интервала потенциалов, в котором величина емкости сохраняет минимальное значение. Смещение анодной ветви C — φ кривой в сторону положительных значений потенциалов вызывается также уменьшением концентрации кислоты.

Рис. 2. Зависимость емкости электрода от потенциала в растворе 1,0N H_2SO_4, содержавшего добавку галоидной соли в количестве 0,1 г-экв./л: 1 — KJ, 2 — KBr, 3 — KCl

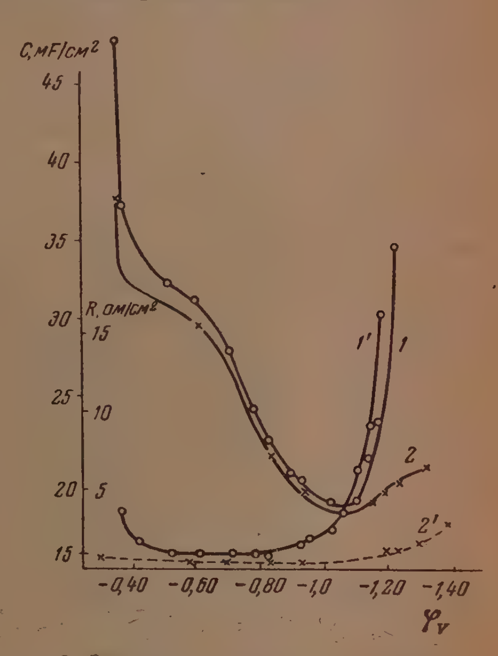


Рис. 3. Зависимость емкости и поляризационного сопротивления электрода от потенциала при частотах переменного тока 200 гц (кривые 1 и 1') и 2000 гц (кривые 2 и 2'). 1 и 2 — C — φ кривые; 1' и 2' — R — φ кривые

На рис. 3 приведены C — φ и R — φ кривые, полученные в 1,0 N растворе серной кислоты при частотах 200 и 2000 гц. Как видно из приведенных данных, заметная дисперсия емкости и омической составляющей с частотой наблюдается в областях потенциалов, соответствующих положению катодной ветви и левее перегиба на анодной ветви.

Представляло интерес сопоставить данные, полученные нами на свинце с данными, полученными ранее на ртути. Учитывая при этом, что состав и строение обкладки двойного слоя со стороны раствора определяются в первую очередь знаком и плотностью электрического заряда металлической поверхности, значения емкости свинца и ртути были сопоставлены нами при одинаковых потенциалах относительно значений, отвечающих точкам нулевых зарядов рассматриваемых металлов.

Судя по форме полученных нами кривых, зависимость дифференциальной емкости свинцового электрода от потенциала имеет тот же характер, что и для ртутного. Как видно из рис. 4, в случае 1,0 N раствора HCl C — φ

кривая, полученная нами на свинце, не только по своей форме, но и по значению основных параметров практически совпадает с кривой, полученной на ртути [10].

В табл. 1 приведены величины потенциалов, соответствующих началу возрастания емкости, характеризуемого анодной ветвью $C - \varphi$ кривой (φ_A), для свинцового электрода в растворах 1,0 N H_2SO_4 + 0,1 N КГ и для ртутного [11] в растворах 0,1 N КГ, где Г = Cl, Br, J.

Постоянство емкости, характеризуемое областью размытого минимума $C - \varphi$ кривой, на обоих металлах, наблюдается только при достаточно высоких отрицательных зарядах их поверхностей. Уменьшение отрицательного заряда поверхности ниже определенного предела, зависящего от состава раствора, как на ртути, так и на свинце, приводит к возрастанию емкости. По своей способности смещать анодную ветвь $C - \varphi$ кривой в сторону отрицательных значений потенциалов рассматриваемые анионы могут быть расположены в ряд, одинаковый для обоих металлов и совпадающий с порядком взаимного расположения их по адсорбируемости на ртутной поверхности. Вместе с тем положение анодной ветви зависит не только от природы и концентрации присутствующих анионов, но и от природы металла; в то время как в растворах, содержащих ионы хлора одинаковой концентрации, значения потенциалов, приведенных в табл. 1, для ртутного и свинцового электрода практически совпадают между собой, в растворах, содержащих ионы брома и иода, анодные ветви $C - \varphi$ кривых, полученных на ртути, сдвинуты в сторону отрицательных значений потенциалов по сравнению с анодными ветвями кривых, полученных на свинце, соответственно на ~70 и 140 mV.

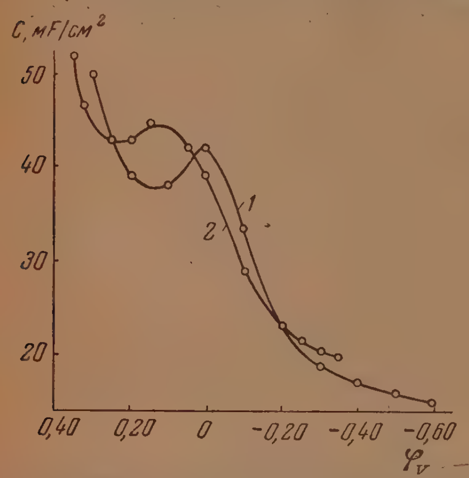


Рис. 4. Зависимость емкости от потенциала в растворе 1,0 N HCl: 1 — для свинцового электрода, 2 — для ртутного электрода

Вопрос о характере и природе изменений состава и строения ионной обкладки двойного слоя, обуславливающих наблюдаемую на опыте зависимость величины дифференциальной емкости от потенциала и состава раствора применительно к ртути, неоднократно рассматривался в электрохимической литературе. Согласно имеющимся в настоящее время представлениям, изменение емкости с потенциалом в чистых растворах электро-

Таблица 1

Анион	φ_A в вольтах относительно потенциала нулевого заряда электродн. металла		Энергия кристаллической решетки соли $MeГ_2$ ккал/г-моль		Доля ковалентной связи в энергии кристалл. решетки		Константа неустойчивости комплекса	
	Pb	Hg	Pb	Hg	Pb	Hg	$PbГ_3'$	$HgГ_4''$
Cl′	—0,27	—0,28	489	506	0,34	0,60	$4{,}2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-17}$
Br′	—0,36	—0,43	470	519	0,38	0,64	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-22}$
J′	—0,44	—0,63	441	465	0,45	0,72	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-31}$

литов обусловлено изменением соотношения между количеством катионов и анионов в поверхностном слое, а также изменением эффективных радиусов этих частиц с плотностью электрического заряда поверхности металлической фазы.

Из приведенных нами данных можно сделать вывод, что на свинце, как и на ртути, в области потенциалов, соответствующей положению размытого минимума, обкладка двойного слоя со стороны раствора заполнена присутствующими в растворе катионами, и что рост емкости со смещением потенциала в сторону положительных значений от области минимума обуславливается внедрением в двойной слой анионов.

Было высказано предположение, согласно которому прекращение роста емкости с потенциалом в левой части анодной ветви C — φ кривой является следствием полного вытеснения из поверхностного слоя катионов, и что, следовательно, величина емкости в этой области поляризаций определяется свойствами присутствующих в растворе анионов. Природа максимума, наблюдаемого в некоторых случаях при этих потенциалах, в предыдущих работах установлена не была.

Зависимость положения анодной ветви кривой емкости от анионного состава раствора не может быть объяснена, если учитывать только электростатическое взаимодействие между заряженной поверхностью электродного металла и анионами и кинетическую энергию ионов в растворе. Из наличия такой зависимости можно сделать вывод, что при внедрении анионов в поверхностный слой существенную роль могут играть силы специфического взаимодействия их с поверхностными атомами металла. Учитывая ранее полученные нами данные [4], естественно предположить, что силы, обуславливающие это взаимодействие, имеют химическую природу.

Подтверждением правильности этого предположения могут служить данные табл. 1, в которой наряду со значениями φ_A приведены величины энергий кристаллических решеток простых солей свинца и ртути с рассматриваемыми анионами, приходящиеся на долю ковалентной связи, и константы неустойчивости соответствующих комплексов. Известно [12], что для металлов типа свинца и ртути тенденция к образованию комплексов с простыми анионами растет с повышением доли ковалентной связи в энергии кристаллических решеток соответствующих простых солей.

Как видно из приведенных данных, наблюдается хорошее соответствие между сопоставляемыми величинами: чем больше величина указанной энергии и устойчивее комплекс, образуемый свинцовым и ртутным катионами с галоидным анионом, тем раньше последний начинает внедряться в поверхностный слой и, следовательно, тем сильнее электростатическое отталкивание отрицательно заряженной поверхности электрода, которое он преодолевает при этом. Очевидно, что наблюдаемая зависимость положения анодной ветви C — φ кривой от природы электродного металла обуславливается различием в химической природе последних. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, для каждого из галоидных ионов переход от свинца к ртути сопровождается заметным увеличением доли ковалентной связи в энергии кристаллической решетки соответствующей соли и повышением устойчивости комплекса.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ И ЕМКОСТЬЮ

На рис. 5 приведены кривые емкости и соответствующие им поляризационные кривые, полученные в 1,0 N растворе H_2SO_4 после предварительной поляризации электрода при потенциале —1,10 V. В опыте, результаты которого представлены кривыми *1* и *1'*, измерение проводилось по возможности быстро. Каждой плотностью тока электрод поляризовался в этом случае в течение времени, необходимого только для измерения емкости и потенциала.

Из сопоставления кривых *1* и *1'* видно, что интервал потенциалов, в котором $\varphi - \lg i$ кривая сохраняет линейный ход с наклоном 0,12, соответствует положению катодной ветви и размытого минимума $C - \varphi$ кривой; нелинейный участок поляризационной кривой совпадает (по области поляризации) с анодной ветвью кривой емкости. Сходные результаты были получены также в других исследованных растворах (табл. 2), за исключением раствора $HClO_4$*, в котором рост емкости начинался при заметно более отрицательном потенциале, чем снижение перенапряжения.

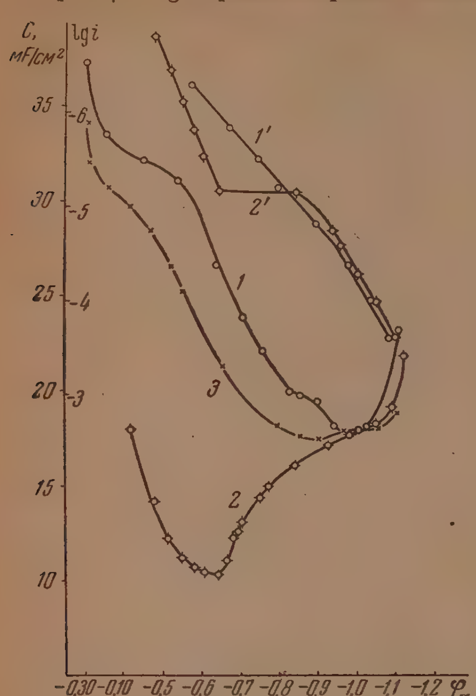


Рис. 5. *1*, *2* и *3* — $C - \varphi$ кривые; *1'* и *2'* — $\varphi - \lg i$ кривые в растворе 1,0 *N* H_2SO_4, полученные при различных скоростях смещения потенциала от исходного (—1,1 V) к конечному (—0,3 V) значению; *1* и *1'* — потенциал смещался быстро, *2* и *2'* — потенциал смещался медленно, *3* — получено с промежуточной скоростью измерения

При быстром проведении измерения величина перенапряжения в области малых плотностей тока не успевает принимать устойчивое значение. Изменение перенапряжения во времени в этой области поляризаций во всех случаях сопровождалось изменением величины емкости электрода.

В опыте, результаты которого представлены кривыми, приведенными на рис. 6, переход от исходного (—1,05 V) к конечному значению потенциала (—0,65 V), как и ранее, осуществлялся сравнительно быстро, однако при потенциале —0,65 V электрод в этом случае выдерживался в течение продолжительного промежутка времени (40 мин.). За это время плотность тока, необходимая для поддержания потенциала при указанном выше значении, увеличилась от

Таблица 2

Состав и концентрация раствора	Потенциал в вольтах против нормального водородного электрода	
	Начало спада перенапряжения	Начало роста емкости
1,0 *N* HCl	—1,05	—1,05
1,2 *N* $HClO_4$	—0,93	—1,05
1,0 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KBr	—1,120	—1,120
1,0 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KJ	—1,170	—1,170

* Вероятно, ионы ClO_4 могут подходить к поверхности металла и вызывать изменение емкости двойного слоя, не адсорбируясь при этом специфически. Начало специфической адсорбции этих ионов осуществляется при потенциале, более положительном, чем в случае других ионов.

$3{,}3 \cdot 10^{-6}$ А/см² (точка B) до устойчивого значения, соответствующего стационарной $\varphi - \lg i$ кривой (пунктирная линия), равного в данном случае $4{,}15 \cdot 10^{-5}$ А/см² (точка C). Величина емкости электрода за то же время уменьшилась с 16,2 (точка B') до 13,9 μF/см² (точка C').

Каждому потенциалу, таким образом, соответствует не только устойчивое значение скорости выделения водорода, но и устойчивое значение дифференциальной емкости двойного слоя, которые в области малых плотностей тока устанавливаются только после продолжительной поляризации электрода при данном потенциале. Благодаря последнему обстоятель-

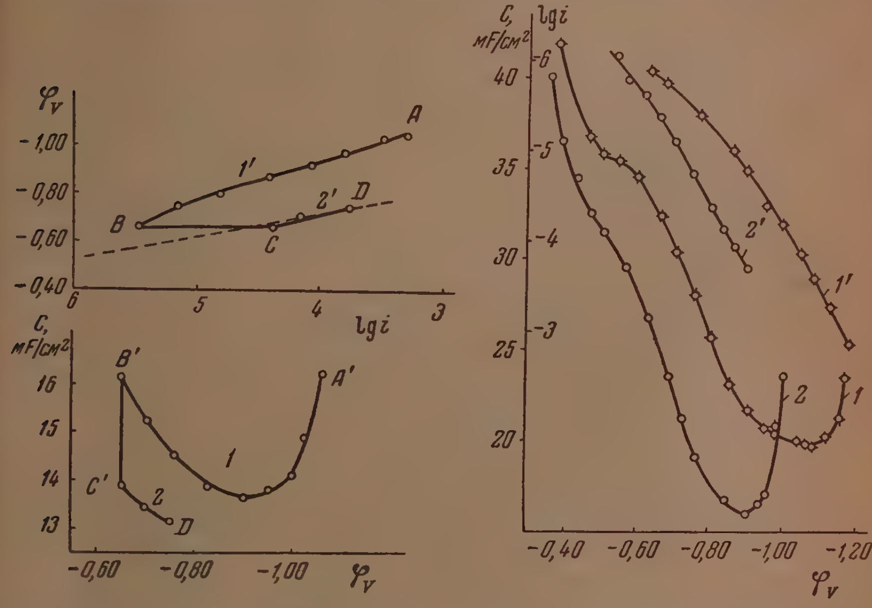


Рис. 6. *1*, *2* — $C - \varphi$ кривые; *1'* и *2'* — $\varphi - \lg i$ кривые; *1*, *1'* — кривые прямого и *2*, *2'* — обратного хода в растворе 1,0 *N* H_2SO_4. При потенциале —0,65 V электрод поляризовался в течение 40 мин.

Рис. 7. *1* и *2* — $C - \varphi$ кривые и *1'* и *2'* — $\varphi - \lg i$ кривые в растворе 1,0 *N* HCl после предварительной поляризации электрода кривые *1* и *1'* при потенциале — 1,1 V и кривые *2'* и *2'* — при потенциале —0,65 V

ству положение и ход кривой емкости, так же как и поляризационной кривой, существенно зависят в этом случае от скорости измерения, а при одинаковой (высокой) скорости измерения от потенциала предварительной поляризации электрода ($\varphi_п$).

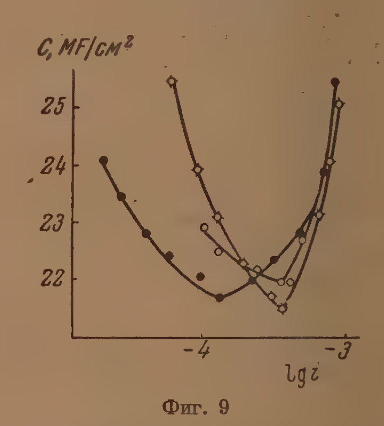
На рис. 5 наряду с «быстрыми» приведены $C - \varphi$ и $\varphi - \lg i$ кривые (*2* и *2'*), полученные медленным измерением. В этом случае при каждой плотности поляризующего тока фиксировались только устойчивые значения емкости и потенциала. При потенциалах, лежащих отрицательнее —1,0 V, кривые емкости (*1* и *2*), так же как и поляризационные кривые (*1'* и *2'*), практически совпадают между собой. Изменение скорости измерения сопровождается изменением положения и хода только анодной ветви $C - \varphi$ кривой. В то время как при «быстром» измерении смещение потенциала в положительную сторону от указанного значения (—1,0 V) сопровождается ростом емкости, при «медленном» измерении переход от верхнего к нижнему линейному участку $\varphi - \lg i$ кривой приводит к некоторому снижению емкости. Начало возрастания емкости в этом случае оказывается сдвинутым в сторону положительных значений почти на 300 mV, т. е. соответствует не —1,0 V, а —0,70 V. При дальнейшем смещении потенциала в сторону положительных значений рост емкости не осложняется за-

держкой, обуславливающей появление перегиба на $C - \varphi$ кривой, полученной «быстрым» измерением. Меняя скорость измерения, были получены $C - \varphi$ кривые, занимающие промежуточное положение по сравнению с рассмотренными (кривая 3, рис. 5).

Положение и ход $C - \varphi$ кривой, полученной быстрым измерением, не зависят от потенциала предварительной поляризации в области значений последнего, соответствующей положению верхнего линейного участка стационарной $\varphi - \lg i$ кривой. Однако в области поляризации, соответствующей переходу с верхней ветви $\varphi - \lg i$ кривой на нижнюю, изменение потенциала предварительной поляризации сопровождается изменением положения и хода кривой емкости.

На рис. 7 приведены $C - \varphi$ и $\varphi - \lg i$ кривые, полученные быстрым измерением после предварительной поляризации электрода при потенциале —1,1 V (кривые 1 и 1′) и —0,65 V (кривые 2 и 2′). Смещение потен-

Фиг. 8



Фиг. 9

Рис. 8. 1—5 — $C - \varphi$ кривые и 1′—5′ — $\varphi - \lg i$ кривые в растворе 1,0 N HCl, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации: 1 и 1′ — —1,150 V; 2 и 2′ — —1,040 V; 3 и 3′ — —0,900 V; 4 и 4′ — —0,850 V; 5—5′ — —0,800 V

Рис. 9. $C - \lg i$ кривые в 1,0 N HCl, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации

циала предварительной поляризации в сторону положительных значений сопровождается в этом случае заметным сдвигом в том же направлении всей кривой емкости. Минимум кривой смещается при этом не только в сторону положительных значений потенциалов, но и в сторону меньших значений емкости. Каждому потенциалу предварительной поляризации соответствует в этом случае своя кривая емкости и поляризационная кривая (рис. 8).

Смещение минимума $C - \varphi$ кривой в сторону положительных значений потенциалов соответствует снижению перенапряжения, характеризуемое сдвигом $\varphi - \lg i$ кривой (табл. 3).

Как видно из данных, приведенных в таблице, отношение $\Delta\eta / \Delta\varphi_{мин}$ во всех случаях близко к единице.

Если по оси абсцисс откладывать не величину потенциала электрода, а логарифм плотности поляризующего тока, то, как видно из рис. 9, катод-

Таблица 3

Состав и концентрация раствора	$\varphi_п$ в вольтах относительно нормального водородного электрода	Перенапряжение при $i = 1 \cdot 10^{-4}$ амп/см²	$\varphi_{мин}$	$\Delta\eta$	$\Delta\varphi_{мин}$	$\Delta\eta/\Delta\varphi_{мин}$
			в вольтах			
1,0 *N* HCl	—1,050	1,00	—1,050	—	—	—
	—0,850	0,90	—0,950	0,100	0,100	1,00
	—0,750	0,880	—0,920	0,120	0,130	0,925
	—0,650	0,860	—0,910	0,140	0,140	1,00
1,0 *N* H_2SO_4	—1,126	0,850	—0,975	—	—	—
	—0,550	0,725	—0,850	0,125	0,125	1,00
1,2 *N* $HClO_4$	—1,150	0,985	—1,050	—	—	—
	—0,800	0,850	—0,900	0,135	0,150	0,900
1,0 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KJ	—1,150	1,060	—1,130	—	—	—
	—0,800	0,960	—1,030	0,100	0,100	1,00
1,0 *N* H_2SO_4 + 0,1 *N* KBr	—1,150	0,960	—1,050	—	—	—
	0,700	0,825	—0,925	0,135	0,125	1,080

ные участки таких C — $\lg i$ кривых, соответствующие различным потенциалам предварительной поляризации, практически совпадают между собой. Одинаковым скоростям выделения водорода в области высоких поляризаций соответствуют, таким образом, одинаковые значения емкости. Это дает основание сделать вывод, что наблюдаемое смещение катодной ветви C — φ кривой со сдвигом в сторону положительных значений потенциала предварительной поляризации обусловлено ростом псевдоемкости в результате увеличения скорости выделения водорода.

Для объяснения наблюдаемой зависимости положения и хода анодной ветви кривой от скорости измерения рассмотрим данные, приведенные на рис. 10. Как видно из рисунка, C — φ, так же как и φ — $\lg i$ кривые прямого и обратного хода, образуют между собой заметную петлю гистерезиса.

Если в соответствии с полученными ранее данными принять, что снижение перенапряжения обуславливается специфической адсорбцией анионов, то из приведенных φ — $\lg i$ кривых следует, что часть анионов из внедрившихся в двойной слой в первой стадии измерения не успевает десорбироваться (при тех же потенциалах) во второй. Например, потенциалу —0,90 V на кривой прямого хода соответствует скорость выделения водорода, только в 1,6 раза превосходящая то значение, которое она имела бы в отсутствие адсорбции анионов, в то время как по кривой обратного хода это соотношение равно 4,75. Тому же потенциалу на кривой обратного хода соответствует величина емкости, равная 23,9 вместо 25 μF/см² по кривой прямого хода. Очевидно, что за промежуток времени, разделявший моменты измерения перенапряжения и емкости при прямом и обратном ходе, произошло упрочнение связи адсорбированных анионов с поверхностью, что привело к снижению дифференциальной емкости электрода.

Из наблюдаемой зависимости хода C — φ кривой от скорости измерения можно, таким образом, сделать вывод, что адсорбция анионов на свинце протекает в две стадии. В первой стадии происходит быстрое внедрение анионов в двойной слой, сопровождающееся ростом емкости. Во второй,

медленной стадии, происходит упрочнение связи анионов с поверхностными атомами металла, приводящее к уменьшению емкости.

Естественно предположить, что состояние анионов, удерживаемых у поверхности электрода силами, отличными от кулоновских, должно быть менее чувствительно к изменениям потенциала электрода по сравнению с ионами, притянутыми к поверхности электростатически. В частности, такие анионы могут не успевать реагировать на быстрое колебание потенциала, вызываемое поляризацией электрода переменным током высокой частоты, и, следовательно, должны играть роль своеобразной прокладки, увеличивающей расстояние между эффективными обкладками двойного слоя. Очевидно, что роль эффективной обкладки со стороны раствора, в которой должно наблюдаться изменение плотности электрического заряда с потенциалом, будет играть в этом случае слой ионов, удерживаемых у поверхности электростатически или не успевших прочно связаться с поверхностными атомами металла специфически.

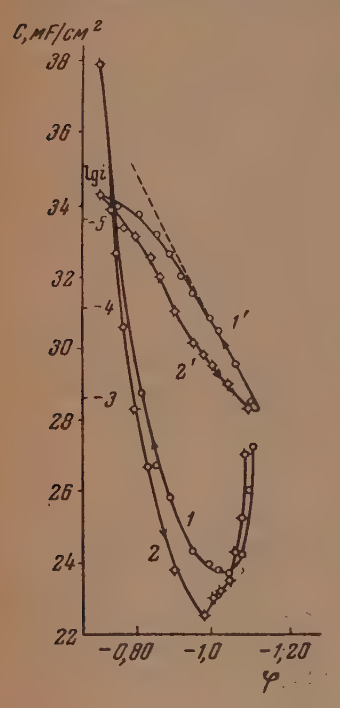


Рис. 10. *1* и *2* — $C - \varphi$ кривые и *1'* и *2'* — $\varphi - \lg i$ кривые; кривые *1* и *1'* — прямого и *2* и *2'* — обратного хода в растворе 1,0*N* HCl

Заряды, расположенные в плоскости, проходящей через центры прочно адсорбированных анионов и центры ионов, удерживаемых у поверхности только электростатическими силами, в дальнейшем условимся называть соответственно внутренней и внешней обкладками двойного слоя.

Увеличение количества анионов, прочно связанных с поверхностью, должно сопровождаться при этом условии снижением экспериментально определяемой величины емкости.

Наличие в поверхностном слое заряженных частиц, прочно связанных с поверхностными атомами металла, должно существенно влиять на характер распределения потенциала между различными частями двойного слоя.

Обозначим электрический заряд металлической фазы (в кулонах на см²) через ε_0, суммарный заряд прочно адсорбированных анионов через ε_1 и заряд ионов, притянутых к поверхности электростатическими силами, через ε_2 *. Из условия электронейтральности следует, что

$$\varepsilon_0 = -(\varepsilon_1 + \varepsilon_2). \tag{1}$$

Согласно изложенному выше, независимо от общей скорости снятия $C - \varphi$ кривой, осуществляемое при измерении периодическое колебание потенциала (вблизи заданного значения) не должно сопровождаться изменением величины ε_1, которая в каждом случае может быть принята постоянной. При этом условии дифференцирование (1) по потенциалу дает

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \varphi} = -\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \varphi}. \tag{2}$$

* Естественно, что величина ε_2, которая соответствует разности концентраций анионов и катионов во внешней обкладке двойного слоя, должна быть чувствительна к изменению количества каждого из этих ионов.

Измеряемая в этом случае дифференциальная емкость должна соответствовать емкости двойного слоя, образованного заряженной поверхностью металла и электростатически притянутыми ионами, разделенными слоем прочно адсорбированных анионов.

Постоянство величины ε_1 в момент измерения емкости при каждом данном потенциале не означает постоянства этой величины при различных потенциалах, при которых производятся измерения в процессе снятия $C - \varphi$ кривой. Количественной мерой скорости «снятия» этой кривой может служить величина, обратно пропорциональная промежутку времени, разделяющему моменты измерения емкости при двух соседних потенциалах (t_c). Этот промежуток времени, значительно превосходящий период колебания потенциала в момент самого измерения, может оказаться достаточным для заметного изменения величины ε_1. При этом условии различным потенциалам должны соответствовать различные значения ε_1. Вероятно, только при очень быстрых измерениях, т. е. малых значениях t_c, в некотором интервале потенциалов, близком к области минимума $C - \varphi$ кривой, величина ε_1 может сохранять постоянное значение, достигнутое при предварительной поляризации электрода.

Поскольку изменение $\Delta\varepsilon_1/\Delta\varphi$ во всех случаях должно сопровождаться изменением $\partial C/\partial\varphi$, наблюдаемая на опыте зависимость наклона $C - \varphi$ кривой от скорости измерения находит удовлетворительное объяснение. Очевидно, что при быстром измерении величина ε_1, не успевающая меняться при потенциалах, близких к значениям, соответствующим положению размытого минимума, заметно возрастает по мере сдвига потенциала в положительную сторону, что, в зависимости от соотношения скоростей первой и второй стадии адсорбции, может приводить к появлению перегиба, площадки или максимума в левой части анодной ветви $C - \varphi$ кривой. При медленном измерении вхождение анионов в поверхностный слой с самого начала сопровождается прочным связыванием их с поверхностными атомами металла, что приводит к снижению емкости в области потенциала, прилегающей к значениям, соответствующим положению размытого минимума.

Для того чтобы объяснить наблюденную в наших опытах зависимость положения анодной ветви $C - \varphi$ кривой от потенциала предварительной поляризации, необходимо учесть, что изменение электрических свойств поверхности металла в результате специфической адсорбции на ней анионов во многих отношениях должно проявляться как смещение точки нулевого заряда. Существенно при этом, что различные методы, при помощи которых определяется положение этой точки, повидимому, могут давать эффекты, различающиеся по знаку. Если судить, например, о потенциале нулевого заряда по положению максимума электрокапиллярной кривой, то последний, как известно, в результате специфической адсорбции анионов всегда смещается в сторону отрицательных значений потенциалов. Если же судить по потенциалу, соответствующему нулевой адсорбции электролита, то легко можно показать, что появление на поверхности специфически адсорбированных анионов должно сопровождаться смещением этого потенциала в сторону положительных значений. Такое различие в знаках эффектов непосредственно следует из уравнения (1). Известно, что максимальное значение поверхностного натяжения соответствует нулевому заряду самой металлической фазы ($\varepsilon_0 = 0$). Для этого случая уравнение (1) дает

$$\varepsilon_1 = -\varepsilon_2. \tag{3}$$

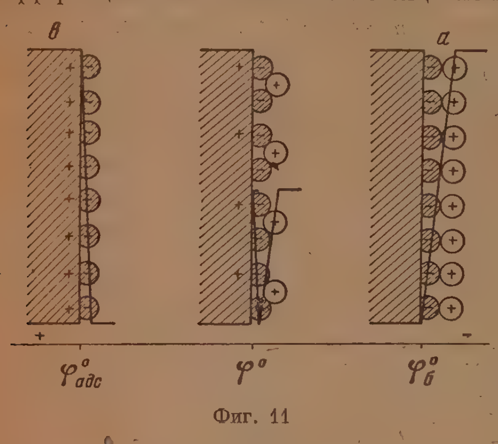
У поверхности металла при этом условии должен существовать двойной слой, образованный специфически адсорбированными анионами и электростатически притянутыми к ним катионами (рис. 11,*а*). Возникающий в этом случае скачок потенциала между металлом и раствором (φ_σ^0) должен иметь отрицательный знак.

Количество ионов, адсорбированных на границе раздела в результате действия только электростатических сил, учитывается в уравнении (1) величиной ε_2, которая в отсутствие электростатической адсорбции должна равняться нулю. При этом условии уравнение (1) дает

$$\varepsilon_0 = -\varepsilon_1. \tag{4}$$

Возникающий в этом случае скачок потенциала между металлом и раствором ($\varphi^0_{\text{адс}}$) должен иметь не отрицательный, как в первом случае, а положительный знак (рис. 11,*в*).

Очевидно, что, так же как и на чистой поверхности металла, изменение дифференциальной емкости с потенциалом на поверхности, содержащей предварительно некоторое количество специфически (прочно) адсорбированных анионов, полностью должно обуславливаться изменением состава и строения внешней обкладки двойного слоя. В частности, возрастание емкости со смещением потенциала в сторону положительных значений в этом случае также может быть объяснено заменой катионов на анионы.



Фиг. 11

В разбавленных растворах электролитов смещение потенциала нулевого заряда должно сопровождаться изменением положения диффузного минимума на $C-\varphi$ кривой. Следуя теории двойного слоя, можно показать, что потенциал, отвечающий этому минимуму, должен соответствовать $\varphi^0_{\text{адс}}$, смещаясь также в сторону положительных значений с увеличением на поверхности количества специфически адсорбированных анионов.

В разбавленных растворах только часть (ε_2') электростатически притянутых ионов будет размещаться в компактном слое, в то время как другая часть (ε_2'') будет распределяться диффузно. В результате между внешней обкладкой двойного слоя и объемом раствора возникнет скачок потенциала, обычно обозначаемый через ψ_1. Для этого случая уравнение (1) может быть записано в следующем виде:

$$(\varepsilon_0 + \varepsilon_1) = -(\varepsilon_2' + \varepsilon_2''). \tag{5}$$

Соотношение между суммарным зарядом поверхности и потенциалом компактной части внешней обкладки двойного слоя можно выразить уравнением:

$$(\varepsilon_0 + \varepsilon_1) = k(\varphi_a - \psi_1), \tag{6}$$

где φ_a — потенциал электрода относительно потенциала нулевого заряда в отсутствие специфической адсорбции, k — емкость компактной части внешней обкладки.

Согласно теории Штерна для 1—1-валентного электролита имеем

$$\varepsilon_2' = dFc\,(e^{-x} + e^{x}), \tag{7}$$

$$\varepsilon_2'' = \pm\left(\frac{RTD}{2\pi}\right)^{1/2} c^{1/2}\,(e^{-x/2} + e^{x/2}), \tag{8}$$

где d — расстояние между эффективными обкладками двойного слоя, c — концентрация электролита в г-экв./см³ и

$$x = \frac{F}{RT} \psi_1.$$

Учитывая постоянство ε_1, из уравнения (6) можно получить

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \varphi_a} = \frac{\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x} k}{\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x} + \frac{RT}{F} k}. \tag{9}$$

Воспользовавшись (5), находим

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial x} = -\frac{\partial \varepsilon_2'}{\partial x} - \frac{\partial \varepsilon_2''}{\partial x}. \tag{10}$$

На основании (7) и (8) нетрудно видеть, что оба члена правой части уравнения (10) должны иметь минимальное значение при $\psi_1 = 0$, т. е. в точке, в которой падение потенциала в диффузной части внешней обкладки двойного слоя будет отсутствовать. При отсутствии на поверхности специфически адсорбированных анионов эта точка должна соответствовать потенциалу нулевого заряда чистого металла. Однако если $\varepsilon_1 \neq 0$, ψ_1 может иметь нулевое значение только в отсутствие падений потенциала между внутренней и внешней обкладкой двойного слоя, т. е. когда $\varepsilon_2 = 0$.

В концентрированных растворах, в которых, как известно, диффузный минимум не может наблюдаться, смещению последнего должен соответствовать сдвиг в том же направлении потенциала, отвечающего началу роста емкости, характеризуемого анодной ветвью $C - \varphi$ кривой. Очевидно, что чем положительнее потенциал предварительной поляризации, тем больше исходное значение ε_1 и сдвиг $\varphi^0_{\text{адс}}$, и, следовательно, при более положительном потенциале начинается замена катионов на анионы во внешней обкладке двойного слоя.

При этом условии, принимая во внимание данные табл. 3, зависимость между скоростью выделения водорода и потенциалом электрода для всей исследованной нами области поляризаций может быть выражена общим уравнением:

$$\eta = a + \Delta\varphi^0 + b \lg i, \tag{11}$$

где $\Delta\varphi^0$ — смещение точки нулевого заряда поверхности электродного металла. При отсутствии на поверхности прочно адсорбированных анионов ($\Delta\varphi^0 = 0$) и при предельном заполнении ими поверхности ($\Delta\varphi^0 = \text{const}$) соотношение (11) переходит в уравнения Тафеля с различными значениями постоянной a. В области перехода от верхней ветви поляризационной кривой к нижней величина $\Delta\varphi^0$ зависит от плотности тока и времени. Если указанный переход осуществляется при постоянной плотности тока, тогда, очевидно,

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_i = \left(\frac{\partial \Delta\varphi^0}{\partial t}\right)_i. \tag{12}$$

При постоянной скорости измерения:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \lg i}\right)_{t_c} = \left(\frac{\partial \Delta\varphi^0}{\partial \lg i}\right)_{t_c} + b. \tag{13}$$

Повышенное значение величины наклона $\varphi - \lg i$ кривой должно явиться в этом случае следствием изменения $\Delta\varphi^0$ с плотностью поляризующего тока.

Смещение точки нулевого заряда в сторону положительных значений должно приводить к повышению поверхностной концентрации ионов водорода и, следовательно, к увеличению скорости их разряда, что удовлетворительно может объяснить снижение перенапряжения в результате специфической адсорбции анионов поверхностью электродного металла.

Судя по имеющимся в литературе данным, развитые представления о строении двойного электрического слоя в присутствии на поверхности металла специфически адсорбированных анионов, вероятно, полностью применимы к случаю адсорбции кислорода на металлических поверхностях.

Исследуя поведение никелевого электрода в щелочных растворах, А. А. Раков, Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер [7] наблюдали уменьшение дифференциальной емкости в два-три раза в результате адсорбции кислорода в количестве, которое, судя по данным этих авторов, могло покрыть менее половины металлической поверхности. Еще ранее аналогичные наблюдения были сделаны в работе К. И. Розенталь, П. Н. Долина и Б. В. Эршлер [13] для платинового электрода.

А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Ю. Медведовский [14], исследовавшие адсорбцию электролитов на платинированной платине, показали, что в области поляризации, соответствующей положительному заряду электродного металла, окисление поверхности приводило к замедлению, а затем к прекращению адсорбции анионов и началу адсорбции катионов, которая продолжала расти со сдвигом потенциала в сторону положительных значений. Аналогичные наблюдения были сделаны также Е. М. Кучинским, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкиным [15] для угольного электрода. В работе этих авторов было показано, что появление на поверхности адсорбента прочно связанного кислорода смещало потенциал, соответствующий нулевой адсорбции электролита, в сторону положительных значений. В. И. Веселовский [16] пришел к заключению о существовании двух точек нулевого заряда серебряного электрода, соответствующих чистой и окисленной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Измерена дифференциальная емкость и перенапряжение водорода на свинцовом электроде в широкой области поляризаций в растворах различного анионного состава.

2. Показано, что устойчивому значению скорости выделения водорода при каждом данном потенциале соответствует устойчивая величина дифференциальной емкости электрода.

Из-за медленности установления адсорбционного равновесия в системе положение и ход кривой емкости, так же как и поляризационной кривой, в области поляризаций, соответствующей перезарядке электродной поверхности, существенно зависят от скорости измерения и потенциала предварительной поляризации электрода.

3. Сделан вывод, что адсорбция анионов на свинце протекает в две стадии. В первой стадии происходит быстрое вхождение анионов в двойной слой, сопровождающееся ростом емкости. Во второй медленной стадии происходит упрочнение связи анионов с поверхностными атомами металла, приводящее к уменьшению емкости.

4. Рассмотрено строение двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор в присутствии на поверхности электрода специфически адсорбированных анионов.

5. Предложено уравнение, описывающее зависимость скорости выделения водорода от потенциала в широкой области поляризации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
18.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин и Я. Н. Бунэ, Журн. физ. химии, 21, 581, 1947.
2. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
3. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 369.
4. Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин, ДАН, 100, 295, 1955.
5. Б. Н. Кабанов и А. Юдкевич, Журн. физ. химии, 13, 813, 1939.
6. В. В. Скорчелетти, Труды 2-й Всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 1, Изд-во АН СССР, 1940, стр. 61.
7. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. Б. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1390, 1948.
8. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
9. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
10. Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 21, 463, 1947.
11. D. C. Grahame, M. A. Path a. J. I. Cummings, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4422, 1952.
12. К. Б. Яцимирский, Изв. ОХН АН СССР, № 5,540, 1948; Успехи химии, 22, 410, 1953.
13. К. И. Розенталь, П. Н. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 19, 405, 1945.
14. А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин и В. Ю. Медведовский, Acta phys. chim. URSS, 4, 911, 1936.
15. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 441, 1941.
16. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 13, 1543, 1939.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ НА КАТОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова

В предыдущих сообщениях [1—3] показано, что электроосаждение металлических порошков сопровождается выделением тепла, локализующегося у поверхности катода. Выделяемое тепло можно характеризовать разностью температур между поверхностью катода и раствором. Максимальное значение разности температур (температурный эффект $\Delta t_м$), устанавливающееся в процессе электроосаждения порошка, хорошо воспроизводится в параллельных опытах и не зависит ни от способа измерения, ни от поверхности катода.

Основными факторами, определяющими величину $\Delta t_м$ в данной системе металл — раствор, являются плотность тока и концентрация электролита.

При сопоставлении наших данных о влиянии природы аниона электролизуемой соли на локальный температурный эффект с данными Н. А. Изгарышева и Е. Я. Майоровой [4] о влиянии «нейтральных» солей на катодную поляризацию было обнаружено сходство между влиянием анионов на температурный эффект и катодную поляризацию [2].

Исследование зависимости между температурным эффектом и катодной поляризацией и явилось целью настоящей работы.

Измерение температурных эффектов производилось на установке с дифференциальной термобатареей, описанной в работе [3]. Одновременно производилась осциллографическая запись изменения катодной поляризации восьмишлейфным осциллографом МПО-2 со специально сконструированным ламповым усилителем. Поляризующий ток стабилизировался электронным стабилизатором тока. Потенциал поляризованного катода измерялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. В некоторых случаях о величине поляризации судили по разности потенциалов катод—анод. Поляризация анода была практически постоянной, так как его поверхность значительно превышала поверхность катода. Значения потенциала рассчитывались на основании осциллограмм при помощи тарировочных данных.

Растворы сернокислого кадмия и сернокислой меди готовились из солей квалификации «химически чистый». Кадмиевый анод изготовлялся из металлического кадмия квалификации «чистый для анализа», медный анод — из электролитической медной проволоки.

Исследовалась зависимость $\Delta t_м$ и катодной поляризации от плотности тока, концентрации электролита, температуры и присутствия «нейтральной» соли при электроосаждении порошкообразных кадмия и меди.

На рис. 1—8 приведены осциллограммы, полученные при электроосаждении кадмия из растворов сернокислого кадмия различной концентрации. Рис. 1—4 относятся к плотности тока 7,1 А/дм², рис. 5—8—1,6 А/дм².

По оси абсцисс отложено время; для всей осциллограммы оно составляет 34 сек. *1*, *2* — линии тарировки напряжения и тока: расстояние между ними соответствует 1,44 V и определенному числу миллиампер, различному для различных осциллограмм; *3* — линия тока, по ее характеру видно, что ток стабилизирован; отрезок *4* — потенциал катода до включения тока; кривая *5* — изменение потенциала катода в процессе электролиза;

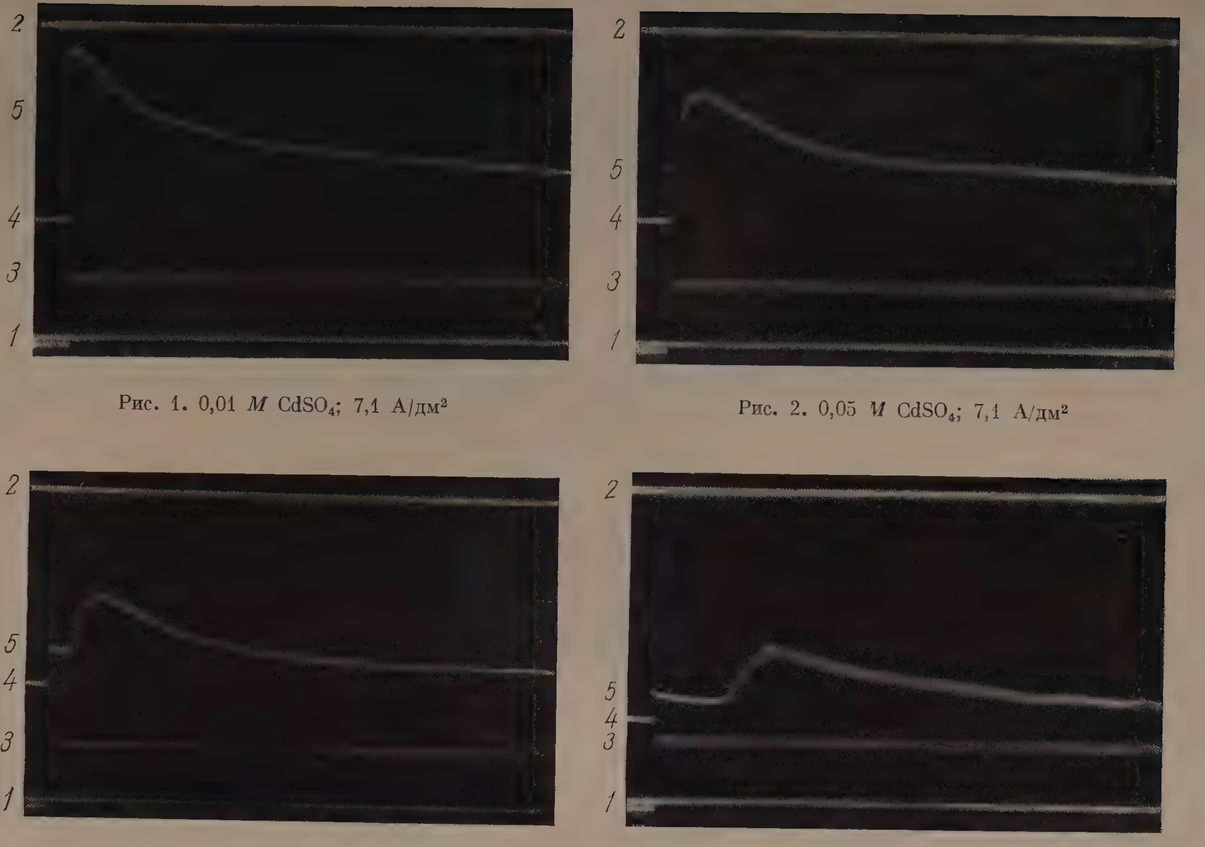


Рис. 1. 0,01 *M* $CdSO_4$; 7,1 А/дм^2

Рис. 2. 0,05 *M* $CdSO_4$; 7,1 А/дм^2

Рис. 3. 0,1 *M* $CdSO_4$; 7,1 А/дм^2

Рис. 4. 0,2 *M* $CdSO_4$; 7,1 А/дм^2

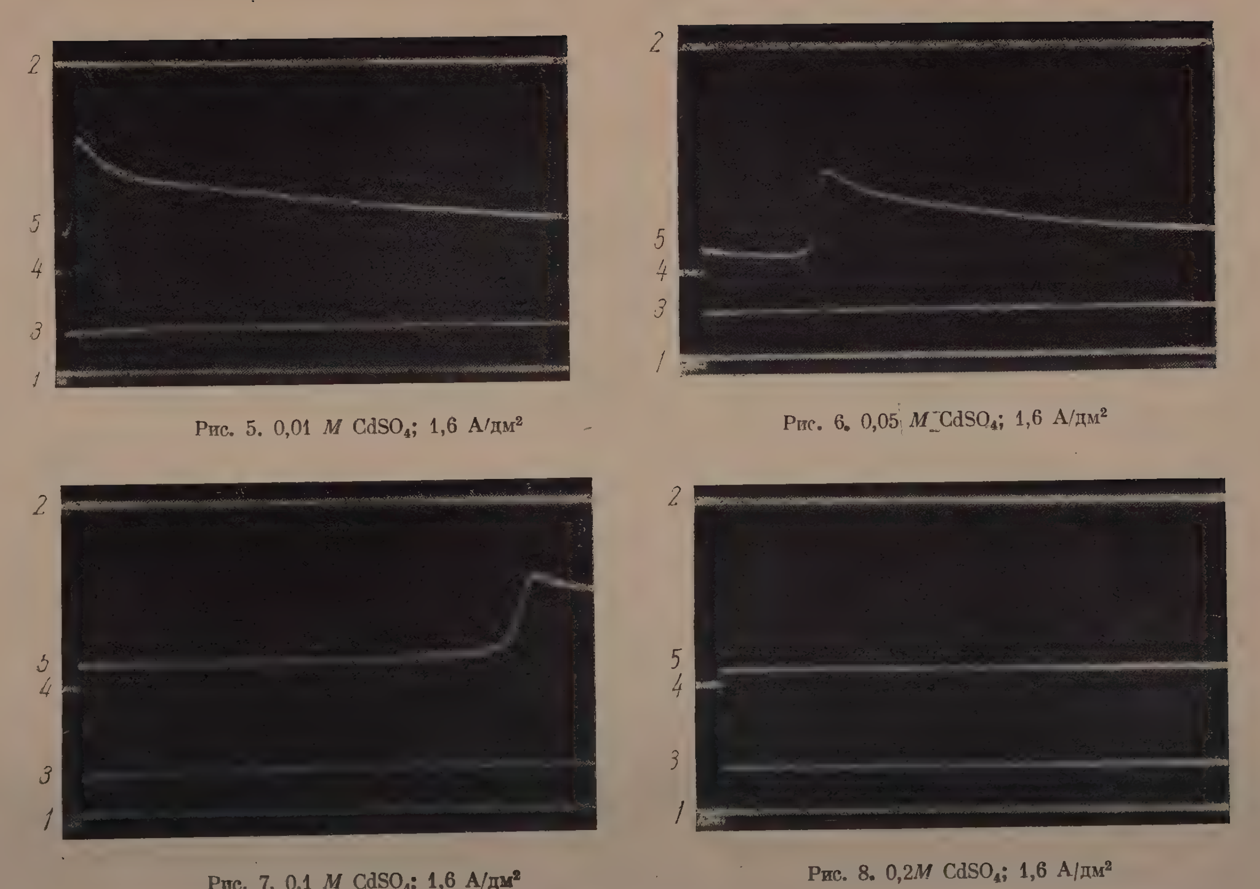


Рис. 5. 0,01 *M* $CdSO_4$; 1,6 А/$дм^2$

Рис. 6. 0,05 *M* $CdSO_4$; 1,6 А/$дм^2$

Рис. 7. 0,1 *M* $CdSO_4$; 1,6 А/$дм^2$

Рис. 8. 0,2*M* $CdSO_4$; 1,6 А/$дм^2$

параллельный оси абсцисс участок на кривой *5* — потенциал при электроосаждении плотного осадка. По величине этого участка можно судить о продолжительности выделения плотного осадка. Зависимость этого времени от концентрации электролита и плотности тока определяется известной формулой О. К. Кудры [5].

Как видно из осциллограмм, появление на катоде рыхлого осадка сопровождается скачком потенциала. В случае выделения плотного осадка при плотностях тока ниже предельной скачок отсутствует, и зависимость потенциала от времени изображается прямою, параллельною оси абсцисс (рис. 8). При повышении плотности тока и достижении предельного тока диффузии, в результате резкого обеднения прикатодного слоя разряжающимися ионами, металл осаждается в дисперсной форме. Последнее происходит, как видно из рисунка, при более отрицательном потенциале катода, названном О. К. Кудрой «вторым» потенциалом [5]. Такую характерную зависимость между потенциалом катода и временем электролиза, с максимумом на кривой, наблюдал Н. Т. Кудрявцев [6] при исследовании образования цинковой губки при высоких плотностях тока.

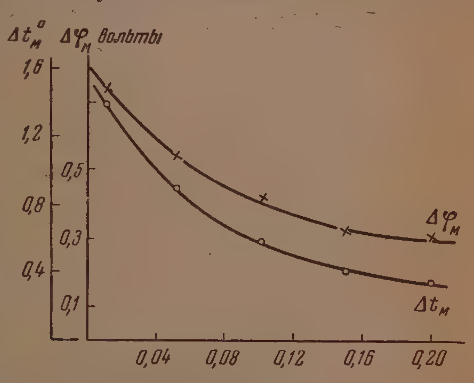


Рис. 9. Зависимость $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации $CdSO_4$ при 7,1 А/дм²

Проведенные измерения показали, что электроосаждение металлического порошка, скачок поляризации и выделение тепла, фиксируемое термобатареей, наступают одновременно. Величина скачка поляризации $\Delta\varphi_м$ зависит от концентрации электролита и плотности тока. Факторы, способствующие обеднению прикатодного слоя, способствуют возрастанию скачка поляризации. Максимальная разность температур фиксируется во времени несколько позже, чем максимальное значение потенциала, что объясняется наличием инерции у прибора, измеряющего температуру.

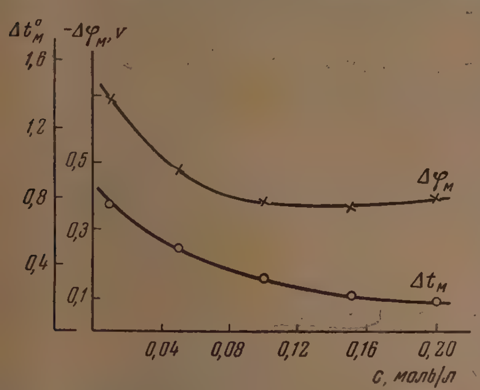


Рис. 10. Зависимость $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации $CdSO_4$ при 4,3 А/дм²

На рис. 9—11 приведены кривые зависимости $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации электролита при постоянной плотности тока. По своему характеру эти зависимости подобны. Некоторое различие в наклоне кривых объясняется тем, что с увеличением концентрации $\Delta t_м$ стремится к нулю, а $\Delta\varphi_м$—к предельному значению, соответствующему поляризации при выделении на катоде плотного осадка. При более низкой плотности тока предельное значение $\Delta\varphi_м$ достигается при меньшей концентрации электролита (рис. 10).

Аналогичная зависимость наблюдается при электроосаждении меди (рис. 11). Температурный эффект и потенциал поляризации для меди лежат выше соответствующих значений для кадмия.

Исследование зависимости $\Delta t_м$ от температуры производилось на установке с термобатареей. В сосуд Дьюара наливался подогретый до определенной температуры раствор электролита, и опыт производился, как описано ранее [3]. Во избежание гидролиза каждые 100 мл раствора, необходимые для опыта, подогревались один раз. Одновременно осциллографически записывалось изменение разности потенциалов катод—анод. На рис. 12 показано изменение $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ для кадмия при повышении температуры.

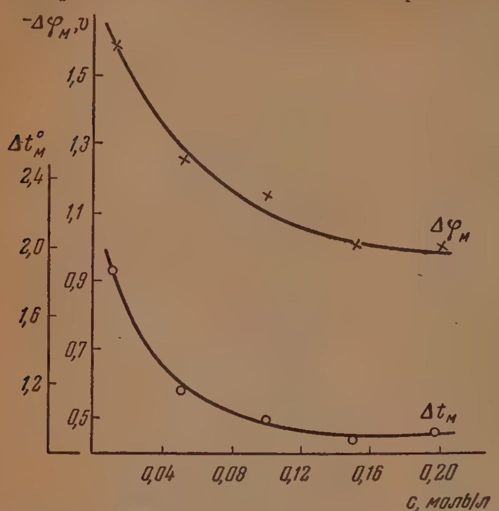


Рис. 11. Зависимость $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от концентрации $CuSO_4$ при 7,1 А/дм²

Из рисунка видно, что с повышением температуры от 0 до 100° температурный эффект достигает нуля, а поляризация — предельного значения, соответствующего поляризации при электроосаждении плотного осадка. Аналогичная зависимость наблюдалась для меди. Изменение $\Delta t_м$ с температурой составляет 0,01° на градус изменения температуры, а изменение $\Delta\varphi_м$ = 25 mV на градус.

Сходство зависимостей $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от различных факторов (плотности тока, концентрации, температуры) представляет практический интерес. Как известно, измерения поляризации при электроосаждении металлических порошков связаны с рядом затруднений, и результаты, полученные обычно применяемым методом, являются ненадежными. Наличие связи между $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ позволяет, пользуясь простым и доступным методом измерения температурного эффекта, оценивать относительные изменения поляризации при электроосаждении дисперсных осадков металлов.

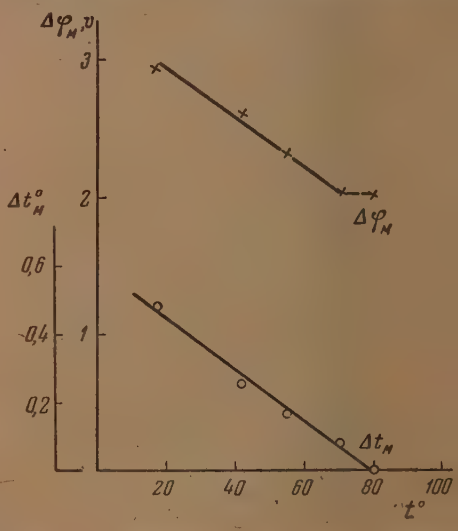


Рис. 12. Зависимость $\Delta t_м$ и $\Delta\varphi_м$ от температуры для 0,1 *M* $CdSO_4$ при 7,1 А/дм²

В связи с тем что введение избытка «нейтральной» соли оказывает влияние на $\Delta t_м$ [1], мы исследовали электроосаждение порошкообразного кадмия из раствора 0,1 *M* $CdCl_2$ в присутствии 3 *M* KCl при плотности тока 3,3 А/дм² (см. таблицу на стр. 453).

Оказалось, что в присутствии хлористого калия времени до начала осаждения порошка меньше, потенциал катода нарастает круче, $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ выше, чем в растворе без добавки хлористого калия. Все это указывает на увеличение относительного обеднения приэлектродного слоя раствора в присутствии нейтральной соли, что связано с понижением фактора миграции ионов.

Электролит	$\Delta\varphi_M$, вольты	Δt_M°	Время до начала выделения порошка, секунды
0,1 *M* $CdCl_2$	0,25	0,31	5
0,1 *M* $CdCl_2$ } 3 *M* KCl }	0,50	0,45	1

При исследовании влияния «нейтральных» солей на электроосаждение металлических порошков Вранглен [7] установил, что прибавление «нейтральной» соли в большой концентрации влечет за собой образование более мелкого порошка. Последнее связывается с обеднением приэлектродной зоны раствора в присутствии «нейтральной» соли. Таким образом, наши осциллографические наблюдения над изменением поляризации при электроосаждении дисперсных металлических осадков косвенно подтверждают вывод о том, что именно обеднение прикатодного слоя раствора электролита является причиной возникновения скачка поляризации и выделения тепла.

С другой стороны, опыты с «нейтральными» солями лишний раз показывают, что наблюдаемый скачок поляризации не связан с возрастанием омического сопротивления в обедненном приэлектродном слое, так как в присутствии большого избытка постороннего электролита омическое падение потенциала в этом слое очень мало [8].

Можно было бы предположить, что причиной вышеописанного действия хлористого калия является комплексообразование в системе $CdCl_2$.KCl, на которое указывает ряд авторов. Воспользовавшись значениями констант нестойкости возможных комплексов, приведенными в литературе [9], мы подсчитали, что в случае комплексообразования концентрация Cd^{2+} в такой системе должна была бы составить $\sim 10^{-6}$. При сопоставлении этого результата с зависимостью Δt_M и $\Delta\varphi_M$ от концентрации, следовало бы ожидать многократного возрастания этих величин в присутствии хлористого калия. В действительности же наблюдалось возрастание в 1,5—2 раза.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают высказанный ранее взгляд о том, что экзотермический тепловой эффект, наблюдаемый при электроосаждении металлических порошков, является следствием наступления крайней необратимости процесса электролиза.

ВЫВОДЫ

1. Исследован температурный эффект на катоде при электроосаждении порошкообразных кадмия и меди с применением дифференциальной термопары.

2. При помощи осциллографического метода исследовано изменение потенциала катода во времени в процессе электроосаждения порошкообразных кадмия и меди при различных плотностях тока из растворов сульфатов различной концентрации.

Наблюдаемый на осциллограммах максимум поляризации совпадает во времени с выделением дисперсного осадка и появлением температурного эффекта на катоде.

3. Изучено влияние температуры на поляризацию и температурный эффект при электроосаждении порошкообразных кадмия и меди. С ростом температуры и поляризация и температурный эффект закономерно снижаются.

4. Изменение $\Delta t_м$ с концентрацией и температурой носит такой же характер, как и изменение $\Delta\varphi_м$. Параллелизм в изменении этих двух величин указывает на наличие связи между ними.

5. При электроосаждении порошкообразного кадмия в присутствии «нейтральной» соли $\Delta\varphi_м$ и $\Delta t_м$ возрастают, что связано с ускорением обеднения прикатодного слоя электролита, с возрастанием необратимости процесса.

6. Поскольку температурный эффект, как и поляризация, может служить критерием степени необратимости процесса электролиза, можно рекомендовать измерение $\Delta t_м$ в качестве простого метода исследования необратимых электродных процессов.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
17. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова, Журн. физ. химии, 28, 258, 1954.
2. Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Г. А. Золотарева, Журн. физ. химии, 28, 337, 1954.
3. Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Н. Н. Багров, Журн. физ. химии, 29, 345, 1955.
4. Н. А. Изгарышев и Е. Я. Майорова, Журн. общ. химии, 6, 1208, 1936
5. О. К. Кудра и Е. Б. Гитман, Электролитическое получение металлических порошков, Изд-во АН УССР, Киев, 1952.
6. Н. Т. Кудрявцев, Журн. физ. химии, 26, 270, 1952.
7. G. Wranglen, Journ. Electroch. Soc., 97, 353, 1950.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952, стр. 76.
9. К. Б. Яцимирский, Усп. химии, 22, 410, 1953.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ДВУОКИСИ МАРГАНЦА С КИСЛОРОДОМ И ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Л. А. Касаткина и Г. К. Боресков

Исследованию изотопного обмена двуокиси маргарца посвящены работы С. М. Карпачевой и А. М. Розена [1—3] и Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровского [4]. Следует отметить, что приводимые этими исследователями сведения об обмене двуокиси марганца с кислородом противоречат друг другу. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский [4] не обнаружили обмена между двуокисью марганца и кислородом при 178° С, а С. М. Карпачева и А. М. Розен [1, 3] наблюдали обмен некоторых образцов двуокиси марганца с кислородом воздуха уже при 70—80°С, а обмен активной двуокиси марганца, по данным этих авторов, имеет место даже при 25°С.

Расхождение полученных результатов Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский объясняют влиянием влаги и условий сушки препаратов двуокиси марганца. При обмене вода может играть роль своебразного катализатора — переносчика кислорода O^{18} из газовой фазы к поверхности окисла. Препараты, исследуемые Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровским, подвергались тщательной сушке под вакуумом при нагревании до 550°С. На таких препаратах обмен не наблюдался при температуре до 178°С. Следует заметить, что при такой высокой температуре, как 550°С, двуокись марганца уже диссоциирует, а вода из нее все же удаляется не полностью [5].

С. М. Карпачева и А. М. Розен [3] проверяли влияние условий сушки на изотопный обмен активной двуокиси марганца и нашли, что при высоких температурах обмена условия сушки препарата не играют роли, но при низкой температуре (25°С) условия сушки сильно сказываются на величине и скорости обмена.

В задачу настоящей работы входило более полное исследование изотопного обмена двуокиси марганца. Изучались скорости обмена двуокиси марганца с газообразным кислородом и кислородом водяного пара в целях выяснения кинетики обмена. Исследовалось также влияние структуры двуокиси марганца на скорость изотопного обмена.

Исследованию подвергались два образца двуокиси марганца: активная двуокись марганца, полученная взаимодействием с перманганатом калия, сульфата закиси марганца, и двуокись марганца, полученная термическим разложением азотнокислого марганца.

Рентгенографический анализ показал, что исследуемые препараты представляли собой различные структурные модификации двуокиси марганца. Активный препарат дал рентгенограмму, сходную с рентгенограммой α-MnO_2. Второй препарат представлял собой β-модификацию двуокиси марганца *. Было проведено измерение удельной поверхности полученных препаратов методом низкотемпературной адсорбции аргона. Оказалось, что исследуемые препараты сильно отличались по величинам удельной поверхности: активная двуокись марганца обладала поверхностью 65 м²/г, а β-MnO_2 —1,6 м² /г.

---

* Выражаем благодарность И. С. Стрельцову за снятие рентгенограмм образцов двуокиси марганца.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Исследование изотопного обмена проводилось циркуляционным методом. В случае обмена с кислородом циркуляция газа осуществлялась при помощи стеклянного циркуляционного насоса. Схема установки изображена на рис. 1.

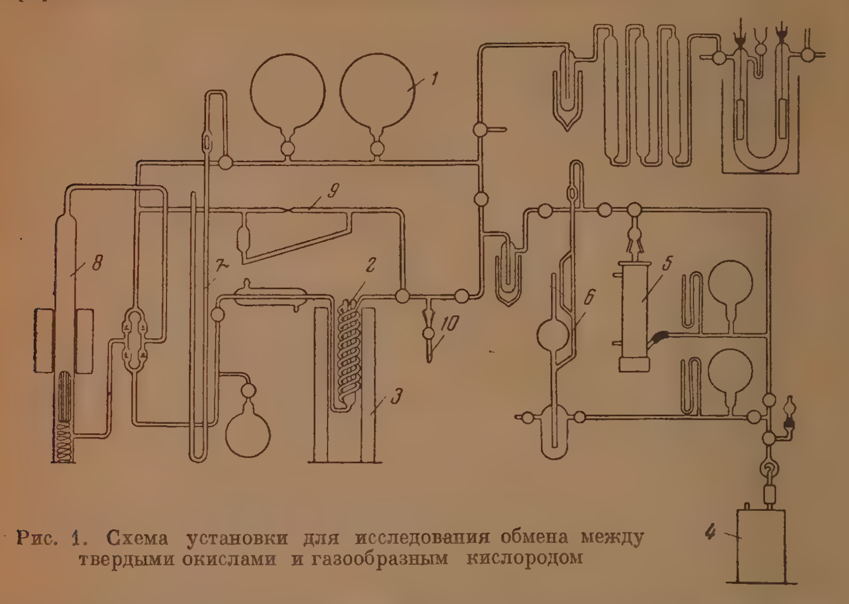


Рис. 1. Схема установки для исследования обмена между твердыми окислами и газообразным кислородом

Кислород, содержащий избыточное количество O^{18}, получался в электролизере из воды, обогащенной тяжелым кислородом, и после очистки собирался в колбах *1*. Исследуемая навеска окисла загружалась в реакционный сосуд *2*, помещенный в трубчатую электропечь *3*. Перед проведением обмена двуокись марганца подвергалась тренировке — нагреванию при 250° под вакуумом в течение 5 час. (химический анализ препарата до и после тренировки показал, что в данных условиях тренировка не сопровождалась потерей активного кислорода).

Вакуум в системе создавался при помощи ротационного масляного насоса *4* и диффузионного масляного насоса *5* и замерялся манометром Мак-Леода *6*.

После окончания тренировки система отсоединялась от вакуумных насосов, препарат нагревался до исследуемой температуры, в систему впускался кислород, количество которого отмерялось по манометру *7*, и включался циркуляционный насос *8*. Скорость циркуляции газа измерялась реометром *9*, наполненным дибутилфталатом. Через определенные промежутки времени в ампулы *10* отбирались пробы газа. За ходом обмена следили по изменению концентрации O^{18} в газе. Изотопный анализ кислорода проводился на масс-спектрометре с точностью $\pm 5\%$ от измеряемой величины.

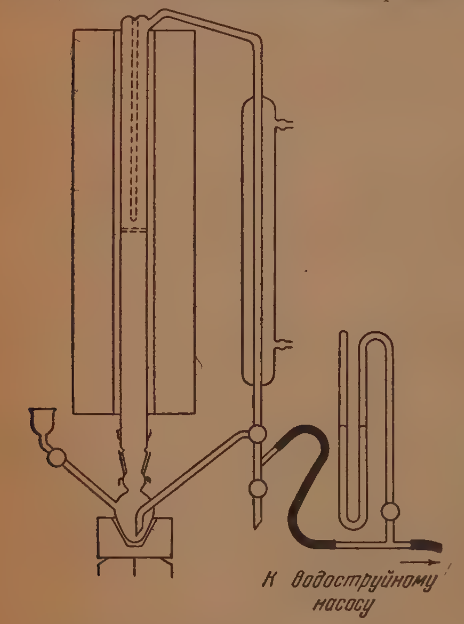


Рис. 2. Схема установки для исследования обмена между твердыми окислами и водяным паром

Исследование обмена с водяным паром проводилось на установке, схема которой изображена на рис. 2. Циркуляция в этом случае осуществлялась за счет испарения и конденсации воды. Анализ отбираемых проб воды производился капельным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве величины, характеризующей обмен, принята степень обмена, представляющая собой отношение количества обменявшихся атомов кислорода окисла к общему количеству атомов кислорода в окисле.

Расчет степени обмена производился по следующему уравнению баланса:

$$\alpha_1 (y_0 - y_1) + \alpha_2 (y_0 - y_2) + \ldots + \alpha_{n-1} (y_0 - y_{n-1}) + \\ + (1 - \sum_1^{n-1} \alpha) (y_0 - y_n) = x\lambda (y_n - 0{,}2),$$

где α_n — доля отбора (отношение отбираемого количества газа к его общему количеству в системе); y_0 — концентрация O^{18} в исходном кислороде; y_n — концентрация O^{18} в отбираемых пробах газа; 0,2— концентрация O^{18} в окисле до обмена (нормальный изотопный состав); x — степень обмена; λ — отношение количества кислорода в окисле к количеству газообразного кислорода.

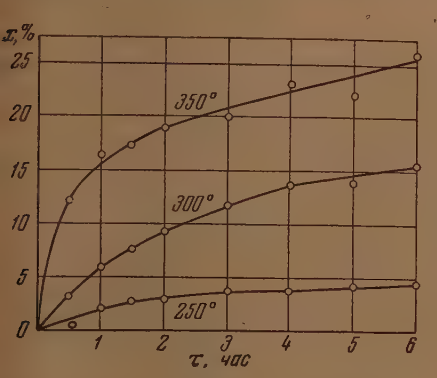


Рис. 3. Обмен активной двуокиси марганца с кислородом

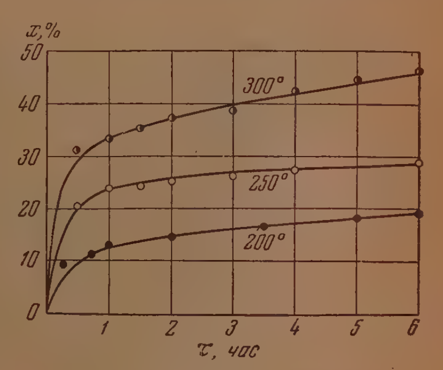


Рис. 4. Обмен активной двуокиси марганца с водяным паром

При выводе уравнения предполагается, что обменявшаяся часть кислорода окисла находится в равновесии (по содержанию O^{18}) с кислородом газовой фазы.

Исследовалось влияние на скорость обмена двуокиси марганца следующих факторов: 1) температуры, 2) давления кислорода, 3) скорости циркуляции газа, 4) величины зерен препарата, 5) температуры тренировки препарата, 6) величины степени обмена, 7) структуры двуокиси марганца, 8) «отдыха» препарата.

Опыты показали, что изменение давления кислорода в два раза (250 мм и 500 мм рт. ст.), изменение скорости циркуляции газа в два раза (7 л/мин. и 3,5 л/мин.), измельчение зерен препарата в восемь раз, повышение температуры тренировки с 250° до 350°С не оказывают влияния на скорость обмена.

При исследовании влияния температуры на скорость обмена было найдено, что активная двуокись марганца с заметной скоростью начинает обмениваться с кислородом только при 250°С. Применяемый метод анализа позволял обнаружить степень обмена не меньше 1%. При 200°С в течение 6 час. обмен не был заметен. Следовательно, обмен при этой температуре не превышал 1%. Результаты обмена активной двуокиси марганца с кислородом при температурах выше 200°С представлены графически на рис. 3. Из рисунка видно, что за 6 час. степень обмена составила при 250°С — 4,5%, при 300° — 15,4%, при 350° — 25,7%.

Обмен между активной двуокисью марганца и водяным паром наблюдался при более низких температурах. Результаты опытов, приведенные на рис. 4, показывают, что обмен с паром протекает с большей скоростью, чем обмен с кислородом; за 6 час. с паром обменялось при 200°С — 19% кислорода двуокиси марганца, при 250°С — 29% и при 300°С — 46%.

Из кривых обмена активной двуокиси марганца, приведенных на рис. 3 и 4, видно, что с увеличением степени обмена имеет место заметное снижение скорости обмена. Так, в опыте при 350°, длившемся 23 часа, за первый час в обмене приняло участие 17,5% атомов кислорода двуокиси марганца, за 12 час. степень обмена достигла ~34%, а за следующие 11 час. степень обмена увеличилась только на 2,5%, достигнув, таким образом, за 23 часа 36,5%.

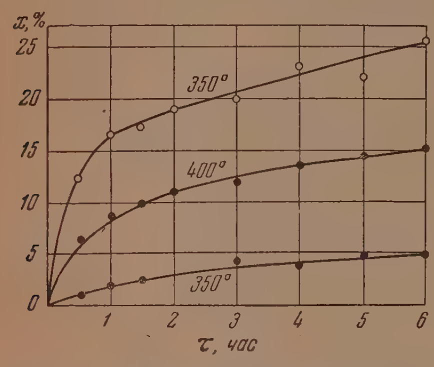


Рис. 5. Обмен β-MnO_2 с кислородом. Верхняя кривая описывает обмен активной двуокиси марганца при 350° С

Проведение обмена в условиях, при которых обмен чередовался с «отдыхом» препаратов, не привело к увеличению скорости. В пределах точности применяемого метода скорость обмена после «отдыха» не изменялась, хотя при обмене с паром давался «отдых» в течение 9 час. через каждый час обмена, а при обмене с кислородом «отдых» проводился при более высокой температуре, чем обменная реакция.

Результаты исследования обмена с кислородом β-MnO_2 показаны на рис. 5. Полученные данные говорят о том, что этот препарат обменивается с кислородом гораздо медленнее, чем активная двуокись марганца. При 350°С за 6 час. обменялось только 5% кислорода β-MnO_2 (степень обмена активной двуокиси марганца при тех же условиях ~26%) и при 400°— 15,2%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении кинетики обмена необходимо учитывать влияние процессов переноса вещества из газового потока к поверхности зерен твердого тела и диффузии газа в порах зерен, так как скорость обмена может зависеть от скоростей этих процессов. Влияние процессов переноса на исследуемый процесс обмена между двуокисью марганца и кислородом проверялось как расчетным путем, так и по экспериментальным данным.

Расчет по уравнениям, приводимым Г. К. Боресковым [6], показал, что даже при максимальной скорости реакции и при скоростях циркуляции газа, в 10 раз меньших применяемых в работе, процесс переноса вещества за счет внешней газовой диффузии не должен оказывать тормозящего действия на скорость процесса обмена. Экспериментальная проверка подтвердила правильность этого вывода. Изменение скорости циркуляции газа в два раза не оказало влияния на скорость изотопного обмена между двуокисью марганца и кислородом.

Из расчетных данных получилось также, что и внутренняя газовая диффузия не должна оказывать влияния на скорость изучаемого процесса. В целях проверки этого вывода изучалось влияние величины зерен препарата на скорость обмена. Исследование показало, что измельчение зерен препарата в восемь раз не влияет на скорость процесса.

Таким образом, доказано, что в условиях проведения опытов процессы переноса вещества из газовой фазы не оказывают влияния на скорость обмена. Следовательно, общая скорость определяется только скоростью обмена.

Как уже упоминалось, при исследовании зависимости скорости обмена от величины степени обмена активной двуокиси марганца было обнаружено, что с увеличением степени обмена скорость обмена уменьшается, и при достижении определенной для каждой температуры степени обмена скорость процесса становится настолько малой, что ее нельзя измерить при помощи применяемого метода анализа, хотя количество необменявшихся атомов кислорода окисла еще очень велико.

Обработка полученных результатов показала, что скорость процесса обмена двуокиси марганца не описывается кинетическим уравнением для реакция первого порядка. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую в координатах: степень обмена — логарифм времени (рис. 6).

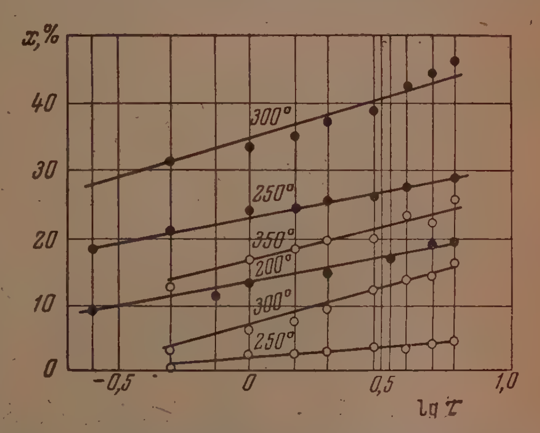


Рис. 6. Пропорциональность степени обмена логарифму времени при обмене активной двуокиси марганца (○— с кислородом, ● — с водяным паром)

Ход кривых обмена активной двуокиси марганца хорошо описывается уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = ke^{-\alpha x},$$

где x — степень обмена, τ — время, α, k — постоянные.

Если положить $\alpha = 23$, то для разных температур получаются следующие значения констант скоростей: при обмене с кислородом $k_{250^\circ} = 0{,}02$, $k_{300^\circ} = 0{,}2$, $k_{350^\circ} = 2$ час.$^{-1}$; при обмене с паром $k_{200^\circ} = 0{,}7$, $k_{250^\circ} = 7$ и $k_{300^\circ} = 100$ час$^{-1}$.

Можно дать два объяснения такой зависимости степени обмена от времени.

1) При большой величине удельной поверхности отклонение от первого порядка может быть вызвано энергетической неоднородностью поверхности контакта. Так, энергетической неоднородностью поверхности MnO_2 С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович [7] объяснили найденную ими экспоненциальную зависимость скорости адсорбции CO от степени заполнения поверхности.

Однако сравнение количества кислорода, подвергавшегося обмену в наших опытах, с количеством кислорода, находящегося на поверхности, заставляет отказаться от этого объяснения. Так, из величины поверхности исследуемого препарата 65 м^2/г следует, что на поверхности находится около 8,0% атомов кислорода двуокиси марганца. В наших же опытах степень обмена составляла при обмене с кислородом 4,5% при 250°, 15,4% при 300° и 25,7% при 350°C, а при обмене с паром 19% при 200°, 29% при 250° и 46% при 300° С. Однако характер зависимости степени обмена от времени сохраняется постоянным как для малых степеней обмена, так и для больших. Поэтому нам кажется более вероятным, что полученная зависимость объясняется не энергетической неоднородностью поверхности, а неоднородностью объемной структуры препарата MnO_2. Согласно данным Е. Я. Роде [5] при получении препаратов гидратированной двуокиси по «стандартному» методу из сульфата закиси марганца состав продуктов получается переменным, наряду с четырехвалентным они содержат некоторое количество марганца низшей валентности, а также калий. По своей физико-химической природе они отвечают обычно смесям криптомелана и γ-MnO_2.

2) Характер полученных кривых может быть объяснен также полидисперсностью препарата [8].

Для проверки справедливости этого предположения А. М. Розен и С. М. Карпачева [9] предлагают исследование влияния «отдыха» контактов на скорость их изотопного обмена. Повышение скорости обмена после «отдыха», по мнению этих исследователей, может быть объяснено диффузионным притоком кислорода из массы контакта к поверхности, происходящим во время «отдыха». Однако нам кажется, что для полидисперсных препаратов, каким был исследуемый препарат активной двуокиси марганца, «отдых» не должен оказывать значительного влияния на скорость обмена. Частицы малого размера быстро обменивают весь свой кислород, а количество обменявшегося кислорода больших кристаллов благодаря малой скорости диффузии будет очень мало. Во время «отдыха» перераспределение кислорода между различными частицами исключено, а перераспределение кислорода в крупных частицах, ввиду незначительного количества обменявшегося кислорода по сравнению с его общим количеством, не повлечет за собой значительного изменения скорости обмена после «отдыха». Поэтому тот факт, что в наших опытах «отдых» препарата не оказал заметного влияния на скорость обмена двуокиси марганца, как нам кажется, не исключает диффузионного объяснения торможения процесса.

Возможно, что оба фактора — неоднородность объемной структуры и неоднородность по размерам кристаллитов — влияют на кинетику процесса. Решающее значение, повидимому, имеет первый фактор.

Расчет энергии активации процесса обмена активной двуокиси марганца показал, что обмен с паром и обмен с кислородом протекает с одинаковой энергией активации $E \approx 30\,000$ кал/моль. Поскольку процесс кислородного обмена слагается из двух процессов — обмена атомов кислорода на поверхности твердого тела и диффузии ионов кислорода в решетке твердого тела, то энергия активации может зависеть от степени обмена. В области малых степеней обмена, когда в обмене участвуют главным образом поверхностные атомы, энергия активации характеризует поверхностное взаимодействие. При больших степенях обмена на величину энергии активации будет оказывать влияние процесс диффузии.

Некоторое увеличение энергии активации с увеличением степени обмена имело место в наших опытах. При обмене с кислородом $E_{4\%} = 27\,600$, $E_{14\%} = 31\,400$ кал/моль, при обмене с паром $E_{18\%} = 28\,200$, $E_{29\%} = 34\,600$ кал/моль.

Как уже отмечалось, нам не удалось заметить обмена между активной двуокисью марганца и кислородом при 200°С. С. М. Карпачева и А. М. Розен [3] нашли, что активная двуокись марганца обменивается с кислородом даже при 25°С. По их данным степень обмена в образцах активной двуокиси марганца при этой температуре составляла за 400 мин., в зависимости от условий сушки препаратов, от 7 до 23%.

Если экстраполировать наши данные при помощи найденного значения энергии активации в сторону низких температур, то можно рассчитать, что при 200° степень обмена в течение времени проведения наших опытов (6 час.) не должна превышать 1%, что мы и наблюдали. При 25° достигнуть степени обмена 1%, по нашим данным, нельзя, даже за год непрерывного проведения опыта. Таким образом, полученные нами результаты не согласуются с данными С. М. Карпачевой и А. М. Розена. Возможно, однако, что вследствие неоднородности поверхности двуокиси марганца, определенная часть кислорода поверхности обменивается с гораздо большей скоростью, и экстраполяция полученных данных в сторону малых степеней обмена не закономерна. Но и в этом случае возможная степень обмена при низких температурах не превышает небольшой доли монослоя, т. е. составляет, по нашим данным, не больше 1%.

Сопоставление данных по скоростям кислородного обмена активной

двуокиси марганца и β-MnO_2 показывает, что β-модификация двуокиси марганца обменивается с кислородом гораздо хуже активной двуокиси марганца. Так, степень обмена 5% достигает для β-MnO_2 за 6 час. соприкосновения с кислородом при 350°С, а для активной двуокиси марганца при тех же условиях 5% кислородных атомов обмениваются с кислородом примерно за 5—10 мин. Таким образом, скорость обмена активной двуокиси марганца примерно в 50 раз больше скорости обмена β-MnO_2.

Вполне возможно, что изменение кристаллической структуры, изменение характера связи в кристаллической решетке может оказать влияние на скорость обмена, однако в данном случае этот вывод сделать трудно, так как проведенное измерение удельной поверхности показало, что поверхность препарата β-MnO_2 примерно в 40 раз меньше поверхности препарата активной двуокиси марганца. Поэтому возможно, что малая активность β-MnO_2 по отношению к кислородному обмену объясняется малой величиной ее удельной поверхности по сравнению с активной двуокисью марганца.

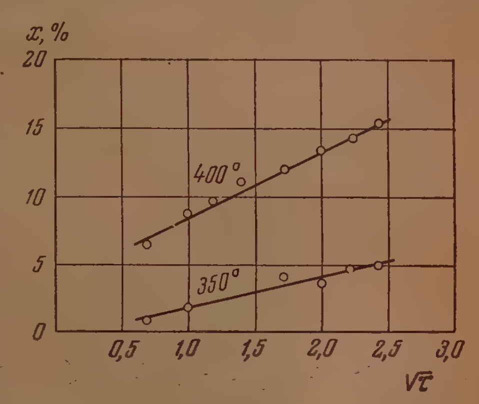


Рис. 7. Пропорциональность степени обмена $\sqrt{\tau}$ при обмене β-MnO_2 с кислородом

В целях проверки этого предположения были рассчитаны константы скорости начального обмена при одинаковой температуре (350°С), отнесенные к единице удельной поверхности препарата. Константы скорости начального обмена определялись по начальному участку кинетических кривых в предположении, что в начальный момент обмен протекает по первому порядку. Рассчитанные, таким образом, начальные скорости обмена, отнесенные к единице поверхности, оказались равными для β-MnO_2: 0,009 1/час·м², для активной двуокиси марганца: 0,006 1/час·м², т. е. достаточно близкими.

Скорость обмена β-MnO_2 также не подчиняется кинетическому уравнению для реакций первого порядка. Поскольку исследуемый препарат β-MnO_2 обладал сравнительно небольшой удельной поверхностью (1,6 м²/г), то подобное отклонение, повидимому, можно объяснить диффузионным торможением. В пользу диффузионного характера полученной зависимости говорит и тот факт, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые в координатах $x - \sqrt{\tau}$ (рис. 7).

Энергия активации процесса обмена β-MnO_2 с газообразным кислородом была получена равной 45 000 кал/моль, т. е. в полтора раза больше энергии активации процесса обмена активной двуокиси марганца. Возможно, что повышенная энергия активации вызвана тем, что для β-MnO_2 уже при малых степенях обмена существенную роль играет диффузия кислорода решетки.

ВЫВОДЫ

1. Исследован изотопный обмен активной двуокиси марганца с кислородом при 200, 250, 300 и 350°С и с водяным паром при 200, 250 и 300°С, а также обмен β-MnO_2 с кислородом при 350 и 400°С.

Активная двуокись марганца начинает с заметной скоростью обмениваться с кислородом при 250°, β-MnO_2 — при 300°С. С повышением температуры скорость обмена резко увеличивается. Скорость обмена актив-

ной двуокиси марганца с водяным паром в сотни раз больше скорости обмена с кислородом.

2. В условиях проведения опытов процессы переноса вещества из газовой фазы и давление кислорода не оказывали влияния на скорость обмена.

3. Кинетика обмена двуокиси марганца отклоняется от первого порядка. С увеличением степени обмена имеет место значительное уменьшение скорости обмена. Кривые обмена описываются уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = ke^{-\alpha x}.$$

4. Энергия активации процесса обмена активной двуокиси марганца с кислородом и водяным паром $\sim$30 000 кал/моль. Энергия активации процесса обмена β-MnO_2 с кислородом $\sim$45 000 кал/моль.

5. Сравнение начальных скоростей обмена исследуемых образцов двуокиси марганца, отнесенных к единице поверхности, говорит о том, что различие в скоростях обмена различных структурных модификаций двуокиси марганца объясняется различием в величинах удельной поверхности.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 239, 1950.
2. С. М. Карпачева и А. М. Розен, ДАН, 75, 55, 1950.
3. С. М. Карпачева и А. М. Розен, Журн. физ. химии, 27, 146, 1953.
4. Ф. М. Вайнштейн и Г. Я. Туровский, ДАН, 72, 297, 1950.
5. Е. Я. Роде, Кислородные соединения марганца, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
6. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 6, 404, 1939.
7. С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович, Acta phys. chim. URSS, 1, 554, 1934.
8. А. М. Розен и Я. В. Шевелев, ДАН, 87, 1017, 1952.
9. А. М. Розен и С. М. Карпачева, ДАН, 88, 507, 1953.

К ВОПРОСУ О ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ И МОЛЯРНЫХ ОБЪЕМОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ БОЛЬШИХ РАЗВЕДЕНИЯХ

А. П. Руцков

Вопрос этот поднимался не раз как в зарубежной [1—4], так и в отечественной [5] научной печати. Особенно актуальным становится он при проверке известного правила квадратного корня

$$\Phi_v = \Phi_v^0 + K_v \sqrt{c_v}, \qquad (1)$$

где Φ_v^0 — кажущийся молярный объем при бесконечном разведении, c_v — объемно-молярная концентрация.

Вычисление значений кажущихся молярных объемов Φ_v^t удобно вести непосредственно из плотностей по уравнению

$$\Phi_v^t = \frac{M}{d_0^t}\left[1 - \frac{100\,(d^t - d_0^t)}{pd^t}\right], \qquad (2)$$

если концентрация (p) выражена в весовых процентах.

Из уравнения (2) видно, что точность вычисления Φ_v^t лимитируется точностью данных по плотности чистой воды (d_0^t) и плотности раствора (d^t) и что самые точные значения Φ_v^t могут быть получены только в том случае, когда точность определения d^t достигнет точности d_0^t. Точность же данных по плотности чистой воды, несмотря на усилия многих экспериментаторов [6], не выходит из предела лишь некоторых средних значений d_0^t: в интервале от 0 до 17°С — в несколько единиц седьмого десятичного знака, от 18 до 40°С — в несколько (2—3) единиц шестого знака (хотя данные d_0^t и семизначны) и выше 40°С — всего лишь в несколько единиц пятого знака. Таким образом имеется первое серьезное ограничение: в обычных температурных условиях в вычислениях молярных объемов в самом лучшем случае можно полагаться лишь на данные по плотности с колебаниями в $\pm 2 \div 3 \cdot 10^{-6}$ и максимальным пределом в $1 \cdot 10^{-6}$, а свыше 40°С — на данные с значительно меньшей точностью.

Второе — еще более серьезное — ограничение касается весьма разбавленных растворов. На основе исследований Геффкена [3], а также А. И. Бродского с сотр. [5], выяснивших взаимосвязь между погрешностями в измерениях плотности и погрешностями в определении молярных объемов с изменением концентрации, можно дать приближенные соотношения между этими величинами.

Данные по d^t растворов с пятью десятизначными знаками, т. е. лучшие справочные данные для растворов галогенидов щелочных металлов [6] с гарантированной точностью в $2 \div 3 \cdot 10^{-5}$, при молярной концентрации $c_v \approx 0{,}1$, гарантируют точность вычисления Φ_v только до нескольких десятых долей миллилитра, а при $c_v \approx 0{,}01$ вычисления Φ_v становятся просто невозможными, так как погрешности в этих вычислениях достигают целых единиц миллилитра.

Использование современных «наиточнейших» данных по плотности растворов [1—9] только для растворов с $c_v \approx 0{,}05$—$0{,}01$ гарантирует

точность вычисления Φ_v 0,1—0,2 мл, а для концентраций с $c_v < 0{,}01$ и с этими «точнейшими» данными вычисление Φ_v становится бессмысленным. Поэтому необходимо признать, что все попытки большинства указанных авторов выражать результаты своих расчетов Φ_v с точностью до одной тысячной миллилитра, как это делает и А. И. Бродский с сотр. [5], данные которого для растворов KCl являются наиболее надежными, совершенно не реальны.

С установлением закона квадратного корня многие зарубежные авторы увидели возможность вычисления Φ_v и даже самой плотности растворов при больших разбавлениях ($c_v < 0{,}1$) при помощи уравнения (1), для чего достаточно знания двух постоянных: Φ_v^0 и K_v; при этом величину Φ_v^0 считают возможным получать путем линейной экстраполяции на бесконечное разбавление ($c_v \to 0$). Покажем ограниченность и малую состоятельность этого подхода.

В одной из наших работ [10] было показано, что для каждого сильного электролита закон $\sqrt{c_v}$ выражается не одним, а несколькими уравнениями прямой, т. е. в целом — ломаной линией с точками излома; уравнение же вида (1), как и равносильное ему наше уравнение*

$$\Delta V_0 = \Delta \widetilde{V_0} - K_v \sqrt{c_v}, \qquad (3)$$

где ΔV_0 — интегральная объемная депрессия (стрикция) воды, вызываемая одним молем электролита, а постоянная $\Delta \widetilde{V_0}$ — такая же депрессия при крайних разведениях, имеет силу только для ограниченной области небольших концентраций (отнюдь, однако, не крайне слабых), а именно для предпоследнего участка вышеуказанной ломаной линии. Таким образом вопрос об определении Φ_v^0 путем линейной экстраполяции оказывается значительно более сложным.

Ряд авторов [3, 4, 8] пытался и экспериментально проверить уравнение (1). Остановимся на некоторых из этих попыток.

Геффкен с сотрудниками [1, 3] применил весьма сложную методику смешивающихся жидкостей (в специальных дилатометрах) для непосредственного определения изменений Φ_v в крайне разбавленных растворах электролитов, дающую, по оценке самого автора, точность измерения, соответствующую точности в $1 \cdot 10^{-6}$ измеренной плотности. В результате этих измерений Геффкен пришел к выводу, что кривые $\Phi_v = f(\sqrt{c_v})$ в области малых концентраций не линейны, а имеют S-образный вид, с общей тенденцией «загиба» кверху этих кривых при $c_v \to 0$; например, для NaBr — с завышением численного значения Φ_v к этой точке в 0,3 мл.

Позднее Редлих и Бигелейзен [4], считая метод Геффкена слишком сложным и трудным, предложили для тех же целей метод гидростатического равновесия как более простой, но, по оценке этих авторов, дающий не меньшую точность, чем метод Геффкена. В результате своих измерений и эти авторы пришли к выводу, что в области очень малых концентраций имеет место иная, более сложная чем уравнение (1), закономерность, а именно:

$$\Phi_v = \Phi_v' + 1{,}86 \sqrt{c_v} + K_v' c_v. \qquad (4)$$

Наконец, необходимо особо отметить попытку Сринивасана и Прасада [8] экспериментально подойти к тому же вопросу. Эти авторы, исполь-

---

* По развиваемым нами представлениям [10—12], объемное сжатие (стрикция) в водных растворах электролитов приписывается в первом приближении только сжатию воды растворителя, а объем растворенных ионов принимается постоянным («жестким»), т. е. противоположно положениям концепции «кажущихся объемов».

зуя, с одной стороны, точные (до $6 \cdot 10^{-6}$) данные по плотности растворов KCl и CsCl Джонса и Рея [7], а с другой — свои собственные измерения d растворов NaCl, $NaNO_3$, KCl и KNO_3, произведенные в больших пикнометрах с точностью, по их оценке, в $9 \cdot 10^{-6}$, высчитали значения Φ_v^{25}, для областей самого крайнего разведения — до $c_v = 0{,}0001$ и $0{,}001$, что, как мы уже видели, не могло дать приемлемых результатов. И действительно — для всех шести электролитов получилась одна и та же картина: сначала прямолинейно идущие изотермы $\Phi_v = f(\sqrt{c_v})$, начиная примерно с $c_v = 0{,}05$, круто загибаются кверху, давая увеличение Φ_v на несколько целых единиц (для KNO_3 более чем на 20 мл!).

Все эти и другие экспериментальные исследования последних двух десятилетий говорят об одном, что метод линейной экстраполяции для нахождения истинных (а не формальных) значений Φ_v^0 (и нашей функции $\Delta V_v^{\sim}$) не оправдывается не только принципиально, но и практически, и что действительные значения Φ_v^0 должны быть, повидимому, выше экстраполированных, по нашим данным, на 0,2—0,3 мл.

Однако, как нам представляется, вопрос о действительном значении постоянной Φ_v^0 ($\Delta V_0^{\sim}$) все же может быть решен и притом значительно проще — путем простого, но вполне реального допущения, что дальнодействие ионных сил на объемные свойства воды в водных растворах при очень больших разведениях не беспредельно, что на каком-то предельном расстоянии (l) от данного иона, при каком-то предельном количестве молекул воды (N_l), сжимающее или объемнодепрессирующее воздействие этого иона на сферически окружающие его молекулы воды практически прекращается, и значения Φ_v и ΔV_0 становятся постоянными, равными минимальному Φ_v^0 и максимальному $\Delta V_0^{\sim}$. Такое допущение нам кажется наиболее реальным для растворов сильных электролитов, полностью диссоциированных, коэффициент активности которых равен единице уже в реальной области концентрации. Однако возникает вопрос, какой же именно предельной концентрацией (c_{v_l}) или каким приближенно числом (N_l) ограничено предполагаемое объемное дальнодействие ионных сил? На основании опыта изучения объемных свойств растворов, таким пределом для сильных одно-одновалентных электролитов мы считаем $N_l \approx 1000$ или $(c_v)_l \approx 0{,}05$ (что должно соответствовать радиусу сферы примерно в 14Å), чему, как мы видели, отвечает точность вычисления Φ_v от одной десятой до нескольких сотых миллилитра, достижимой с 5—6-значными данными по d. Для многовалентных электролитов указанный предел должен быть, повидимому, повышен до $N_l \approx 2000$ молекул воды ($c_v \approx 0{,}01$). Наши собственные исследования объемных свойств растворов около сотни электролитов при помощи функции ΔV_0 показали, что для всех сильных одно-одновалентных электролитов ΔV_0 при концентрациях, меньших 0,05 моль/л ($N \approx 1000$), становится постоянной и одинаковой для этих электролитов, при 25°C равной ~10,1—10,3 мл, что говорит в пользу сделанного нами допущения.

Справедливость этого допущения можно подкрепить и рядом других фактических данных. Сделаем это на двух примерах, основанных на следствии, вытекающем из нашего допущения: в области больших разведений — за пределами N_l (C_{v_l}) «избыточная» вода (т. е. вода сверх N молей — за сферой объемного действия ионных сил) находится в «свободном» состоянии, а потому плотность раствора за этими пределами должна слагаться по правилу аддитивности из d_l раствора в точке N_l и d_0 чистой воды.

Пример первый. Берем 6-значные данные [7] для растворов KCl. d^{25} этого раствора с предельной концентрацией $C_v = 0{,}05$ ($N = 1100$) равна 0,999440, а d_0^{25} чистой воды равна 0,997074; плотности искомых

промежуточных растворов (d_x^{25}) при заданных $C_v < 0,05$ должны в таком случае находиться по уравнению:

$$d_x^{25} = 0,997074 + \frac{0,999440 - 997074}{0,05} c_v. \quad (5)$$

В табл. 1 дается сводка данных d^{25} для растворов KCl [7] и вычисленных по уравнению (5), а также данных по Φ_v^{25}, вычисленных по данным d обоих рядов.

Таблица 1

c_v	d^{25}		Расхождение	Φ_v^{25}	
	по [7]	вычислен.		по [7]	по аддит. данным
0,0001	0,997078	0,997079	0,000001	34,7	27,3
0,0002	0,997081	0,997083	0,000002	39,7	27,3
0,0005	0,997094	0,997098	0,000004	34,7	27,3
0,001	0,997117	0,997124	0,000007	31,7	27,3
0,002	0,997161	0,997168	0,000007	31,4	27,3
0,005	0,997306	0,997310	0,000004	28,2	27,3
0,01	0,997540	0,997547	0,000007	28,9	27,3
0,02	0,998018	0,998020	0,000002	27,4	27,3
0,05	0,999440	0,999440	0,000000	27,3	27,3

Из табл. 1 видно, что вычисленные по правилу аддитивности величины d отличаются от экспериментальных данных [7] на разности в пределах лишь шестого знака, т. е. они не выходят из пределов объявленной этими авторами точности (0,000006) их измерений. Показательнее всего результаты с Φ_v: из незакономерно и резко колеблющегося ряда данных с неопределенной тенденцией увеличиваться с разведением получился ряд постоянных $\Phi_v^0 = 27,3$, очень близкий к более надежным и закономерно увеличивающимся значениям Φ_v за противоположным пределом N_l (27,5; 27,7; 28,2 и т. д.). Важно, что достигнуто это в результате ничтожных поправок в значениях d.

Пример второй. Из всего справочного материала по плотности растворов, имевшегося в нашем расположении, самыми надежными оказались данные Лэмба и Лия [6] (стр. 225 и 234) для растворов NaCl и KCl при 20,004°C, полученные методом магнитной восприимчивости. Формально восьмизначные, с авторской гарантией $1 \cdot 10^{-7}$, эти данные, охватывающие концентрацию от 0,01 до 0,07% ($c_v \approx 0,0015$—$0,01$), т. е. выходящие за наше предельное $(c_v)_l$, оказались особенно подходящими для проверки выдвигаемого нами правила аддитивности значений d и постоянства Φ_v за пределами $(c_v)_l$, так как они обеспечивали вычисление Φ_v с точностью до нескольких сотых миллилитра*. Прибегая к приему, описанному в предыдущем примере, мы на растворах NaCl (табл. 2) и KCl с удовлетворением убедились, что правило аддитивности и постоянство Φ_v^0 за пределами дальнодействия соблюдаются здесь весьма строго также и в соответствии с экспериментальными данными, причем численные значения $d^{20,004}$, вычисленные по аддитивности, лишь на 1—$2 \cdot 10^{-7}$ отличаются от экспериментальных (для KCl отклонения несколько больше — до $4 \cdot 10^{-7}$).

* Большая точность данных Лэмба и Лия [6] обусловлена не только их более совершенной методикой, но и более низкой температурой исследования, где ограничение, обусловленное точностью измерения d_0 воды, не так сильно сказывается.

Таблица 2

p, %	c_v	$d^{20,004}$		Расхождение 10^{-7}	$\Phi_v^{20,004}$	
		по [6]	вычислен. по уравн. (6)		по [6]	по аддит. данным
0	0	0,9982319	0,9982319	—	16,26	16,26
0,01	0,0017	0,9983042	0,9983040	−2	16,25	16,26
0,02	0,0034	0,9983763	0,9983762	−1	16,25	16,26
0,03	0,0051	0,9984481	0,9984483	+2	16,29	16,26
0,04	0,0068	0,9985207	0,9985205	−2	16,23	16,26
0,05	0,0085	0,9985925	0,9985926	+1	16,30	16,26
0,06	0,0102	0,9986647	0,9986647	—	16,26	16,26

Исходя из вышеразвитой идеи о существовании в весьма разведенных водных растворах особой — «свободной» (или «несвязанной»), т. е. структурнонеизмененной воды, мы можем сделать одно предложение, которое в некоторых случаях может иметь немаловажный и практический интерес: определять плютность очень слабых (примерно слабее 0,5%) водных растворов путем очень простого и вполне надежного вычисления по уравнению (5). Так как в области больших разведений между молярной (c_v) и проценто-весовой (p) концентрациями имеется достаточно точно выраженная прямая пропорциональность, то указанное уравнение можно заменить другим, более общим и практичным:

$$d_x^t = d_0^t + \frac{|d_l^t - d_0^t|\, p_x}{p_l}, \qquad (6)$$

где d_x^t — искомая плотность при заданной концентрации и температуре, d_l^t — плотность раствора при той же температуре с предельной концентрацией P_l (практически, например, в 0,5% $\approx c_v = 0{,}05$—$0{,}01$) и d_0^t — плотность чистой воды при той же температуре.

При этом способе необходимо экспериментально определить возможно точнее лишь d_l (в случае если не имеется готовых данных из справочников). При помощи именно уравнения (6) вычислены $d^{20,004}$ в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Критически разобран вопрос об ограничениях, налагаемых на точность измерения плотности водных растворов и вычисления молярных объемов электролитов при больших разведениях; показаны реальные пределы для таких определений.

Показана малая состоятельность определения постоянной величины кажущегося молярного объема Φ_v^0 общепринятым методом линейной экстраполяции; выдвинута и подкреплена фактическими данными концепция ограниченности объемного дальнодействия ионных сил, позволяющая определять постоянную Φ_v^0 гораздо более простым способом.

3. Предложено уравнение, позволяющее весьма просто и с предельной точностью вычислять значения плотностей растворов в области малых концентраций.

Архангельский лесотехнический институт им. В. В. Куйбышева

Поступила 3. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Geffcken, Ch. Beckman, A. Kruis, Zs. phys. Chem. (B), 20, 398, 1933.
2. W. Washburn, E. R. Smith, Bur. Stand. Journ. Res., **11**, 450, 1933; **12**, 305, 1934.
3. W. Geffcken, A. Kruis, L. Solana, Zs. phys. Chem. (B), **35**, 317, 1937.
4. O. Redlich, J. Bigeleisen, Zentralblatt, 1B,10, 1037, 1943.
5. О. К. Скарре, С. Г. Демиденко, А. И. Бродский, Журн. физ. химии, **17**, 1, 152, 1937.
6. Справ. физ.-хим. и технологич. велич. Т. Э., V, 157, 1930.
7. Jones a. Ray, Journ. Amer. Chem. Soc., **59**, 187, 1937.
8. M. K. Srinivasan a. B. Prasad, Trans. Farad. Soc., **35**, 1462, 1939.
9. Halasey, Journ. Phys. Chem., **45**, 8, 1252, 1941.
10. А. П. Руцков, Изв. Сектора физ-хим. анализа, **19**, 192, 1950.
11. А. П. Руцков, Колл. журн., **4**, 284, 1953.
12. А. П. Руцков, Журн. физ. химии, **28**, 402, 1954.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Исследование механических свойств ряда кристаллических полимеров в широком интервале температур показало, что механизм деформации кристаллических полимеров значительно отличается от механизма деформации аморфных высокоэластических полимеров [1—5].

Нами было показано, что особенности механического поведения кристаллических полимеров, в основном, определяются их фазовым состоянием. Поэтому, несмотря на различный химический состав, а следовательно, и свойства, механизм деформации является единым для всего класса кристаллических полимеров.

Задачей данной работы являлось выяснение влияния молекулярного веса на механические свойства кристаллических полимеров. В качестве основного объекта нами был взят полиэтилен. В связи с трудностью получения набора молекулярных весов были опробованы различные виды процессов деструкции полиэтилена и выбраны оптимальные условия получения продуктов с различным молекулярным весом. Кроме того, мы имели возможность изучить образцы полиэтиленов различной степени полимеризации и сравнить механические свойства таких образцов с теми, которые были получены в процессе деструкции.

В качестве метода исследования был применен метод одноосного растяжения тонких пленок в изотермических условиях (при температуре 20°C) на специальном динамометре маятникового типа, описанном нами ранее [2]. Молекулярные веса определялись вискозиметрически при 80°C в растворах декалина и толуола.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

Пластикация полиэтиленов на холодных (20—30°) и на горячих вальцах (110—120°) в отсутствие стабилизаторов приводила к резкому снижению растворимости полиэтиленов, т. е. к структурированию. При добавлении к полиэтилену 2% (по весу) бензохинона или 1% (по весу) стабилизатора *D* (динитрилазоизомасляной кислоты) растворимость полимера после пластикации сохранялась. Применением стабилизатора *D* удалось снизить молекулярный вес полиэтилена с 25 600 лишь до 16 800.

Более широкий набор полимеров с различными молекулярными весами (до 3000) удалось получить термодеструкцией полиэтилена в присутствии воздуха (навеска в 0,5 г порошкообразного полиэтилена за 10—15″ прогревалась до 330—360° и сразу же охлаждалась). При этом следует отметить, что деструкция полиэтилена происходила в узком температурном интервале (330—360°) и из-за большой скорости процесса воспроизводимость опытов была затруднена. Проведение термодеструкции в вакууме также позволило получить широкий набор молекулярных весов, но для воспроизводимости опытов требовалось чрезвычайно строгое соблюдение температурного и временного режима деструкции.

Поскольку процесс термодеструкции полиэтилена происходил быстро и не всегда удавалось получить набор молекулярных весов, мы решили осуществить термодеструкцию полиэтилена в среде низкомолекулярных

парафинов и циклопарафинов (в вазелиновом масле), полагая, что в этих условиях будут получаться продукты с уменьшенным молекулярных весом. Действительно, при термодеструкции полиэтилена в среде низкомолекулярных парафинов уменьшается возможность встречи длинных цепных молекул полиэтилена друг с другом и, повидимому, в большей степени возникает возможность рекомбинации продуктов деструкции полиэтилена с молекулами углеводородов вазелинового масла или продуктами их распада. Нам удалось показать, что диапазон температур, при которых возможен процесс деструкции, расширяется в этих условиях с интервала 330—360° до интервала 220—360°, и почти во всех случаях получались растворимые продукты, у которых молекулярные веса были ниже, чем у исходных образцов полиэтиленов.

Практически термодеструкция осуществлялась следующим образом: в пробирку наливалось 10 см^3 вазелинового масла, прибавлялось 0,5 г полиэтилена, и смесь прогревалась. За время прогрева полиэтилен расплавлялся и раствор становился однородным. Прогрев осуществлялся быстро, а затем либо сразу, либо через одну-две минуты смесь быстро охлаждалась до температуры 100° С. При этой температуре к смеси добавлялся при хорошем перемешивании стабилизатор D в количестве 1% от веса полиэтилена. Когда смесь остывала, к ней прибавлялся толуол, и она вновь прогревалась до температуры 100° С. Полученный раствор фильтровался через шоттовский фильтр № 1 (обогреваемый снаружи электропечью в виде воронки) при помощи водоструйного насоса. Внутри фильтровальной (бунзеновской) колбы помещалась широкая пробирка, в которую и попадал раствор. При фильтровании горячего раствора полиэтилена кусочки на фильтре оставались очень редко. Это означало, что после термодеструкции в большинстве случаев получались полностью растворимые продукты, что было важным для наших исследований.

Полученный после горячего фильтрования раствор охлаждался. При охлаждении выпадал осадок, состоящий из деструктированного полиэтилена, а в растворе оставалось масло. Осадок отфильтровывался при помощи водоструйного насоса и многократно промывался толуолом. Если не вводить стабилизатор D, то растворимость полимера через один-два дня ухудшается.

Этим способом был получен набор полиэтиленов с различными молекулярными весами, от исходного, равного 26 500 до 5000.

Кроме того, были получены продукты термодеструкции полиэтиленов в среде вазелинового масла, но при отсутствии воздуха.

Для этого полиэтилен насыпался в соединенную с высоковакуумной установкой ампулу с вазелиновым маслом и стабилизатором D. После того как воздух был эвакуирован, ампула снаружи обогревалась на водяной бане до 100° С, отпаивалась и прогревалась на песчаной бане. Время прогрева варьировалось от 20 до 90 мин. При максимальной температуре ампулы выдерживались от 1 до 15 мин. Скорость охлаждения равнялась примерно 10° С в минуту. Практически термодеструкция в среде вазелинового масла в отсутствие воздуха осуществлялась при температурах 360° С и несколько выше. В результате термодеструкции из полиэтилена, у которого молекулярный вес равнялся 26500, были получены образцы с молекулярными весами 2700, 9700, 9900, 11 000, 12 900, 15 000, 22 000, 23 800.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В результате исследований механических свойств полимеров, полученных термодеструкцией на воздухе в среде вазелинового масла, обнаружилось, что вид кривых зависимости усилия от удлинения для разных образцов* одного и того же молекулярного веса весьма различен (рис. 1).

Эти различия вызваны, повидимому, тем, что деструкция полимера сопровождается в какой-то мере разветвлением цепей, и разные образцы одного и того же молекулярного веса обладают различной степенью разветвленности.

Нашей непосредственной задачей являлось определение влияния молекулярного веса на механические свойства линейного полимера, но при

* Для таких опытов всегда подбирались образцы с равными исходными размерами.

решении этого вопроса возникают трудности, связанные с тем, что процесс деструктирования неизбежно сопровождается процессом разветвления полимеров. Увеличение разветвленности приводит к уменьшению

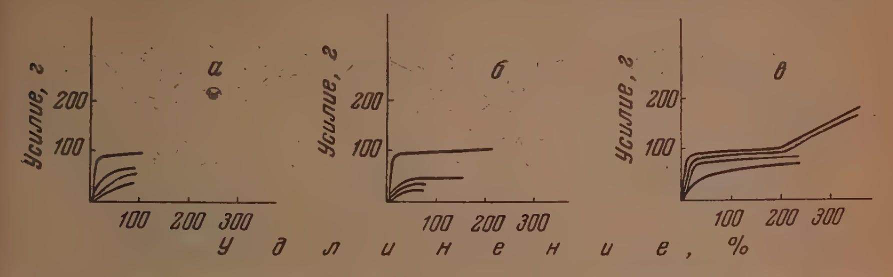


Рис. 1. Графики зависимости усилия от удлинения для полиэтиленов, показывающие разброс экспериментальных данных, получающийся в пределах одного молекулярного веса. (Термодеструкция осуществлялась в среде вазелинового масла в присутствии воздуха.) *а* — молекулярный вес 8000; *б* — молекулярный вес 15 000; *в* — молекулярный вес 19 000

кристалличности полимера и к снижению модуля упругости; при этом снижается высота кривой на графиках зависимости усилия от удлинения (рис. 1). Разветвленность деструктированного полимера колеблется в широких пределах от линейного до значительно разветвленного полимера. Следовательно по мере уменьшения разветвленности кривые усилие—удлинение будут стремиться к верхнему пределу, который и будет представлять собой кривую, характерную для линейного полимера. Поэтому, если из всего набора кривых для различных продуктов одного и того же молекулярного веса выбрать предельную кривую с наибольшей высотой площадки, то эта кривая и будет соответствовать кривой растяжения линейного полиэтилена данного молекулярного веса. Следовательно, для оценки влияния молекулярного веса необходимо сравнивать между собой лишь предельные кривые.

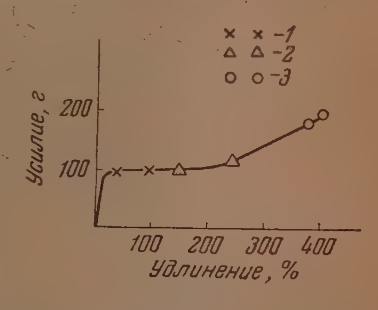
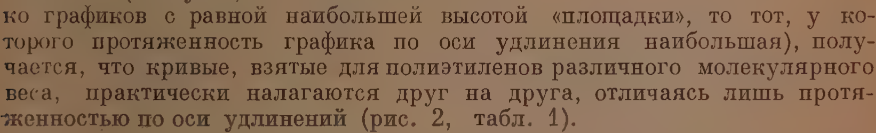


Рис. 2. Характеристическая кривая полиэтиленов. (Термодеструкция осуществлялась в среде вазелинового масла в присутствии воздуха.) Пределы разброса значений разрывных удлинений: *1* — для молекулярного веса 8000; *2* — для молекулярного веса 15 000; *3* — для молекулярного веса 19 000

При сравнении таких предельных кривых, у которых высота «площадки»* наибольшая (в случае, если имеется несколько графиков с равной наибольшей высотой «площадки», то тот, у которого протяженность графика по оси удлинения наибольшая), получается, что кривые, взятые для полиэтиленов различного молекулярного веса, практически налагаются друг на друга, отличаясь лишь протяженностью по оси удлинений (рис. 2, табл. 1).



Таким образом линейные полиэтилены различных молекулярных весов дают совершенно аналогичные, накладывающиеся друг на друга кривые усилие — удлинение, которые отличаются между собой лишь положением точки разрыва. Эту единую кривую мы будем называть в дальнейшем характеристической кривой.

* «Площадкой» условно называется горизонтальная прямая, получающаяся на графиках усилие — удлинение при растяжении кристаллических полимеров. Высота «площадки», как это показано в наших предыдущих работах, характеризует то минимальное напряжение, которое необходимо для разрушения полимерных кристаллов.

Представлялось существенным найти причину отклонения некоторых реальных зависимостей от характеристической. Чтобы по возможности ограничить влияние посторонних факторов и таким образом уменьшить разброс свойств, получающихся при деструкции образцов полиэтилена, было проведено исследование механических свойств пленок полиэтилена различного молекулярного веса, полученных при термодеструкции в вазелиновом масле в отсутствие воздуха. Эти опыты показали (рис. 3, табл. 2), что в большинстве случаев получаются практически совпадающие с характеристической кривой графики зависимости усилие — удлинение. Однако по мере уменьшения молекулярного веса образцов уменьшается протяженность кривых по оси удлинений. Совпадение с характеристической кривой говорит о том, что даже самые низкомолекулярные образцы обладают высоким начальным модулем упругости, определяемым природой полимерных кристаллов.

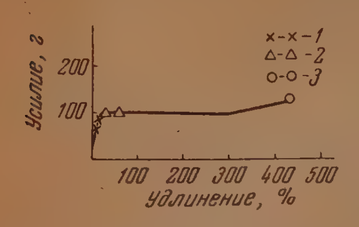


Рис. 3. Характеристическая кривая полиэтиленов. (Термодеструкция осуществлялась в среде вазелинового масла в отсутствие воздуха.) Пределы разброса значений разрывных удлинений: *1* — для молекулярного веса 9900 и ниже; *2* — для молекулярного веса 11 000—12 900; *3* — для молекулярного веса 22 000

Мы имели возможность испытать также три полимеризованные в различных условиях группы полиэтиленов, различающихся в пределах каждой группы молекулярными весами. Исследование показало, что при растяжении таких пленок для каждой группы получаются графики зависимости усилия от удлинения, совпадающие с характеристической кривой, но различно протяженные по оси удлинений в зависимости от молекулярного веса. Кроме того, для каждой из этих трех различных групп наблюдается своя зависимость протяженности характеристической кривой по оси удлинений от молекулярного веса.

Таблица 1

Влияние молекулярного веса на прочность и разрывное удлинение полиэтиленов, полученных в процессе деструкции в среде вазелинового масла в присутствии воздуха*

Молекулярный вес	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Напряжение рекристаллизации в кг/см²
19 000	136	390	78
15 000	73	240	73
8 000	85	100	85

* Во всех таблицах приведены средние значения.

Таблица 2

Влияние молекулярного веса на прочность и разрывное удлинение полиэтиленов, полученных в процессе деструкции в среде вазелинового масла в отсутствие воздуха

Молекулярный вес	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Напряжение рекристаллизации в кг/см²
22 000	140	425	95
12 900	86	30	86
11 000	69	20	—
9 900	81	0	—
9 700	57	0	—
2 700	73	0	—

Экспериментальные данные для всех трех групп полиэтиленов представлены на рис. 4 и в табл. 3.

Аналогичные данные (рис. 5, табл. 4) были также получены при изучении деформации тонких пленок смешанных полиамидов различного молекулярного веса.

Полученные экспериментальные данные подтверждают сделанный нами

вывод о том, что форма графиков усилие — удлинение для линейных* кристаллических полимеров данного химического состава сохраняется, в то время как протяженность кривых по оси удлинений, а следовательно, разрывные удлинения и прочность образцов находятся в прямой зависимости от молекулярного веса и условий полимеризации.

При изучении механических свойств полиэтиленов и полиамидов, необходимо указать на некоторые наблюдавшиеся нами отклонения от найденных закономерностей. Так, например, некоторые полиэтилены и полиамиды, обладая высоким молекулярным весом, при растяжении на динамометре разрушаются при малых значениях удлинений. Эти наблюдения находятся как бы в противоречии с ранее сделанными выводами. Однако такие экспериментальные факты стали понятными после того, как некоторые образцы полиэтиленов после термодеструкции, сохранив еще достаточно высокий молекулярный вес, становились более прочными и растягивались до значительно бо́льших значений удлинений, чем исходные образцы. Повидимому, в кристаллическом полиэтилене при его охлаждении из расплава или при хранении возникают дополнительные межмолекулярные связи, которые не дают возможности полиэтилену проявить свойства высокомолекулярного линейного полимера. Только при деструкции, когда наряду с разрушением химических связей в основных цепях, разрушаются и эти связи, полиэтилены вновь приобретают способность при деформации проявлять свойства высокомолекулярных линейных полимеров. Именно с этим, повидимому, связаны различные протяженности кривых усилие — удлинение у полиэтиленов равного молекулярного веса из трех различных групп.

Таблица 3

Влияние молекулярного веса на прочность и разрывное удлинение полиэтиленов, полученных в процессе полимеризации

№ группы	Молекулярный вес	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Напряжение рекристаллизации в кг/см²
I	26 300	170	700	104
	17 350	152	580	90
	16 800	152	480	90
	15 400	90	210	90
II	20 400	103	210	82
	12 800	92	150	82
	11 500	72	60	72
III	18 600	133	400	82
	16 000	92	140	77

Таким образом способность линейного полиэтилена к большим деформациям определяется его молекулярным весом и чем ниже молекулярный вес, тем меньше значения деформации. Однако уменьшение значений деформации может быть связано с возникновением пространственных связей, как об этом упоминалось выше. Поэтому несовпадение данных по протяженности графиков усилие — удлинение у различ-

Таблица 4

Влияние молекулярного веса на прочность и разрывное удлинение полиамидов различного молекулярного веса

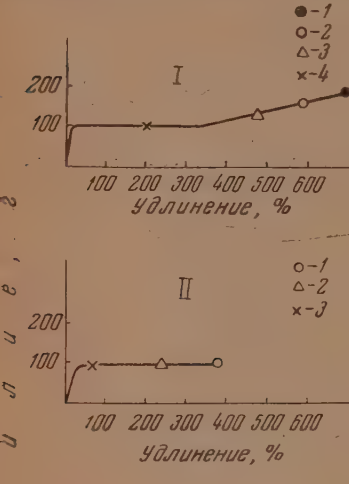
Молекулярный вес	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %	Напряжение рекристаллизации в кг/см²
21 000	491	360	194
13 800	300	230	200
7 800	277	225	214

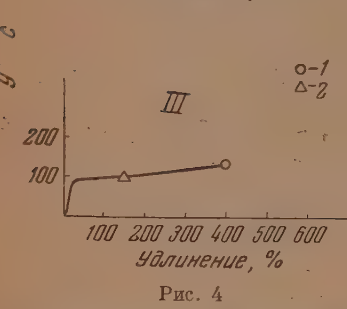
* Необходимо подчеркнуть, что идеально линейных полимеров, повидимому, нет. Практически встречающиеся полимеры всегда в той или иной степени разветвлены. Поэтому реальными линейными полимерами естественно считать такие полимеры, разветвленность которых настолько мала, что уже практически не влияет на их механические свойства.

ных групп полиэтиленов становится вполне понятным, если учесть что образующиеся пространственные связи в каждой группе образцов могут отличаться как по характеру распределения, так и по их количеству

На основании проведенной работы можно сделать вывод о том, что у линейных высокомолекулярных кристаллических полимеров для каждого полимергомологического ряда существует определенная характеристическая форма графика зависимости усилия от удлинения, характеризующая механические свойства полимеров. По мере уменьшения молекулярного веса единые характеристические кривые обрываются при все более низких значениях удлинений. Смысл этого заключается в том, что механические свойства кристаллов полимера, размеры которых малы по сравнению с длиной цепи, в широких пределах не зависят от молекулярного веса. Разрывные же характеристики непрерывно снижаются, так как взаимная связь между кристаллами полимеров определяется длиной цепей.

Необходимо указать, что наряду с кривыми, совпадающими по форме с характеристической кривой, которая





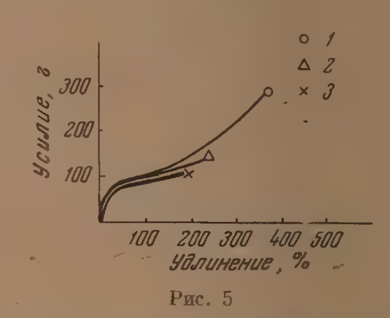


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Графики зависимости усилий от удлинений трех групп полиэтиленов (I, II и III), полученных в процессе полимеризации в различных условиях. Разрывное удлинение для полиэтилена I: *1* — молекулярный вес 26500; *2* — молекулярный вес 17350; *3* — молекулярный вес 16800; *4* — молекулярный вес 15400; для полиэтилена II; *1* — молекулярный вес 20400; *2* — молекулярный вес 12800; *3* — молекулярный вес 11500; для полиэтилена III: *1*—молекулярный вес 18600, *2*—молекулярный вес 16000

Рис. 5. Графики зависимости усилия от удлинения смешанных полиамидов различного молекулярного веса. Разрывные удлинения для полиамидов с молекулярным весом: *1* — 21000; *2* — 13800; *3* — 7800

является предельной, получаются кривые, характерные для аморфных полимеров, обладающих низкими значениями модулей упругости, прочностей и удлинений (рис. 1). Большой разброс в экспериментальных данных (как показано на рис. 1) обусловлен, повидимому, тем, что в процессе деструкции наряду с образованием коротких линейных молекул образуются и разветвленные. Поэтому в тех случаях, когда полиэтилен в процессе деструкции делается более разветвленным, а следовательно, и менее кристалличным, полимер аморфизуется, и его механические свойства резко меняются, делаются такими же, как и у аморфных полимеров. В этом случае график зависимости усилие — удлинение соответственно отклоняется от характеристической кривой (проходит ниже). Сохранение высоты «площадки» для линейных полиэти-

ленов различного молекулярного веса, как уже ранее указывалось, свидетельствует о том, что механические свойства полиэтилена определяются его кристаллическим состоянием в широком интервале молекулярных весов.

Этот вывод находится в полном соответствии с данными, полученными нами в работах [1,2], посвященных механизму деформации кристаллических полимеров, где указывалось, что наличие кристаллической фазы и ее способность рекристаллизоваться в процессе деформации определяют комплекс свойств кристаллических полимеров.

Следует также отметить, что у кристаллических полимеров хрупкий разлом обнаруживается на первом участке кривой на графиках усилие — удлинение. Это означает, что разрушение материала при заданных деформациях наступает раньше, чем успевают развиться большие деформации. Нами показано, что при изотермической деформации линейных кристаллических полимеров повышение молекулярного веса вызывает увеличение деформируемости. Если полимер низкомолекулярен, то разрушение образца наступает раньше, чем успевает развиться большая деформация. В предыдущих наших работах показано, что при повышении температуры напряжение, вызывающее рекристаллизацию (т. е. высота «площадки» на графиках усилие — удлинение), снижается более резко, чем прочность. Поэтому при повышении температуры деформируемость низкомолекулярных полимеров должна повышаться и может достигать значений такого же порядка, как и у высокомолекулярных полимеров.

Следовательно, по мере уменьшения молекулярного веса кристаллических полимеров развитие больших деформаций становится возможным только при все более и более высоких температурах. Таким образом при получении ориентированных волокон из кристаллических полимеров различного молекулярного веса температура ориентации должна быть тем выше, чем ниже молекулярный вес полимерного материала. Соответственно этому при применении изотропных полимеров явление хрупкого разлома наступает при температурах тем более низких, чем выше молекулярный вес полимеров.

Следовательно, чем выше молекулярный вес кристаллического полимера, тем до более низких температур у него проявляется способность к большим деформациям, т. е. тем выше его морозостойкость. Как известно, температура хрупкости определяется температурой, при которой полимер утрачивает способность к большим деформациям. В отличие от аморфных полимеров, у которых температура хрупкости сравнительно мало зависит от молекулярного веса (при более или менее высоких его значениях), у кристаллических полимеров температура хрупкости непрерывно снижается с ростом молекулярного веса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что механические свойства кристаллов полиэтиленов и полиамидов не зависят от молекулярного веса.

2. Прочность и разрывные удлинения кристаллических материалов находятся в явной зависимости от молекулярного веса, что и понятно, так как чем длиннее цепные молекулы, тем лучше они обеспечивают взаимную связь между кристаллами в полимерах.

3. Отклонение от характерной для линейных полимеров зависимости между усилием и удлинением свидетельствует о наличии разветвленности полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867, 1953.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
3. W. H. Karothers a. J. W. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 1579, 1932.
4. W. M. D. Bryant, Journ. Polymer. Sci., 2, 547, 1947.
5. R. B. Richards, Journ. Appl. Chem., 1, 370, 1951.

О КИНЕТИКЕ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ

О. М. Мамонтова

Закономерности распределения ионов между растворами и ионообменными материалами и статические характеристики ионообменных смол в настоящее время изучены достаточно хорошо. Значительно менее изучена кинетика процессов ионного обмена. В тех случаях, когда концентрация одного из обменивающихся ионов много меньше концентрации другого, обмен практически не сопровождается изменением ионной формы ионита. При этом коэффициент распределения остается практически постоянным, и имеется возможность сравнительно легко интерпретировать опытные данные.

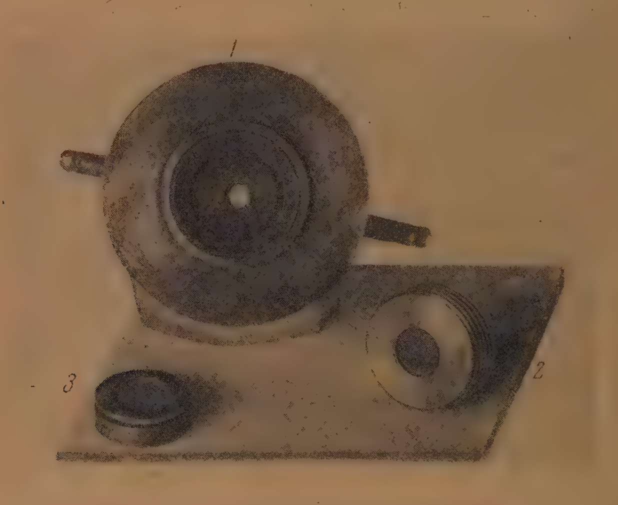


Рис. 1

Для измерения микроконцентраций ионов в твердой и жидкой фазе весьма удобен метод радиоактивных индикаторов.

Исследование кинетики ионообменной сорбции при малой концентрации диффундирующего катиона выполнено в работе [1]. Было показано, что скорость процесса определяется диффузией катионов в твердой фазе, которая в случае разбавленных растворов осложняется диффузией в жидкой пленке, окружающей частицу.

Существенное практическое и теоретическое значение имеет вопрос о зависимости коэффициента диффузии катионов микрокомпоненты от концентрации раствора. В работе [1] было показано, что двукратное изменение концентрации калия не влияет на коэффициент диффузии натрия, добавленного в малой концентрации. При исследовании диффузии в ионообменных пленках [2] обнаружено, что кривая зависимости коэффициента самодиффузии Na от концентрации внешнего раствора проходит через максимум. Следует, однако, заметить, что замедление скорости диффузии при малых концентрациях может быть также связано с диффузией во внешнем растворе.

Целью настоящей работы является изучение зависимости величины коэффициента диффузии натрия от концентрации раствора в более широких пределах и выяснение кинетических характеристик некоторых катионитов.

Величина коэффициента диффузии D может быть найдена по скорости адсорбции или десорбции радиоактивного элемента ионитом. Метод десорбции обладает тем достоинством, что требует, в отличие от метода адсорбции, применения очень незначительных количеств радиоактивных веществ. В данной работе исследовалась десорбция натрия, меченного радиоактивным изотопом Na^{24}. Так как Na^{24} обладает жестким излучением, то измерение его концентрации в твердой фазе может быть осуществлено весьма просто, без заметных ошибок, связанных с самопоглощением.

Исследование кинетики обмена проводилось в приборе, изготовленном из нержавеющей стали, изображенном на рис. 1 и 2. Прибор состоит из трех соединяющихся между собой частей: дна *1*; крышки *2* и перегородки *3* с платиновой сеткой с размером отверстий 0,075 мм. Для термостатирования предусмотрена специальная рубашка. Навеска смолы помещается на сетку перегородки *3*, после чего навинчивается крышка *2*. Растворы и вода из напорных склянок подаются через трехходовой кран, соединенный с отводом крышки; третий канал крана служит для соединения с атмосферой. Для создания достаточно больших скоростей потока напорные склянки помещаются на высоте одного метра над прибором.

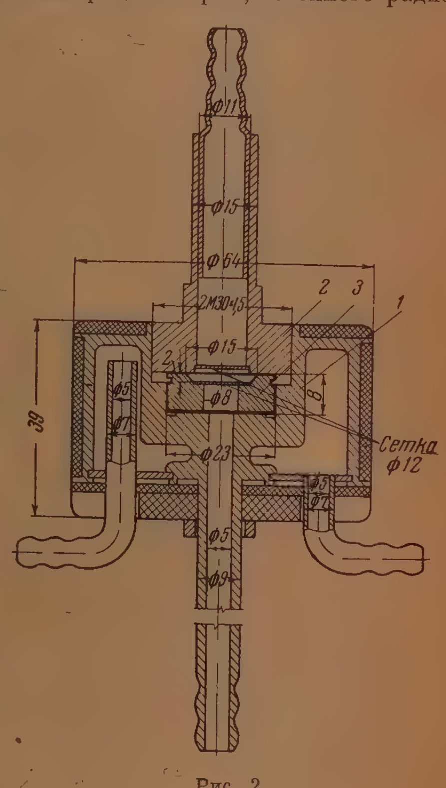


Рис. 2

Кинетика обмена исследовалась по десорбции радиоактивного Na* из катионита при промывании его растворами NaCl и HCl. Опыты велись при комнатной температуре.

Подлежащий исследованию катионит промывался в колонке дистиллированной водой до нейтральной реакции и затем трижды обрабатывался попеременно 5% растворами HCl и NaCl.

Катионит в натриевой форме промывался водой и просушивался до воздушно-сухого состояния. Для испытания отсеивались зерна с диаметром 0,4—0,5 мм. Навески зерен по 0,01 г помещались на 3 часа в стаканчик и заливались 3 мл раствора, содержащего Na^{24} с концентрацией, соответствующей 4000—5000 актам распада за 1 мин. Набухшие зерна переносились на сетку прибора, прибор завинчивался, и зерна промывались дистиллированной водой (700—900 мл воды пропускалось за 1—2 мин.). Затем крышка отвинчивалась, зерна промывались небольшим количеством ацетона и просушивались на воздухе в течение 10—15 мин.

Количество радиоактивного элемента, сорбированного катионитом, измерялось на торцевом счетчике и определялось как разность активности чашечки *3* с навеской и без нее.

Для дальнейшего измерения кинетики десорбции просушенные зерна, содержащие известное количество Na^{24}, вновь приводились в контакт с равновесным радиоактивным раствором, непосредственно на платиновой сеточке в течение 40—50 мин. Радиоактивный раствор подавался на чашечку по каплям из пипетки. После этого прибор вновь собирался, и в системе создавался вакуум при помощи водоструйного насоса. Затем поворотом трехходового крана прибор соединялся с десорбирующим раствором и одновременно с этим включался секундомер. Скорость потока десорбирующего раствора составляла 700—800 мл/мин. Продолжительность десорбции была 10 — 90 сек. По истечении заданного времени трехходовой кран переключался на подачу воды, и зерна с той же скоростью некоторое время промывались водой.

Дальнейшее измерение оставшейся активности проводилось таким же образом, как и измерение исходной активности зерен.

Опыты с одной и той же концентрацией десорбирующего раствора проводились при различных временах контакта 3—5 раз. Экспериментальные результаты обрабатывались в предположении диффузионной кинетики, что по данным работы [3] оправдано при концентрациях растворов, больших децинормальной. Величины коэффициентов диффузии D вычислялись по найденной на опыте доле десорбированного N^{24} за определенное время t и по размерам зерен в набухшем состоянии. При расчетах величины коэффициента диффузии D, объем зерен в набухшем состоянии принимался равным их объему в воздушно-сухом состоянии, помноженному на экспериментально определенный коэффициент набухания. Коэффициенты самодиффузии вычислялись по формуле:

$$D = \frac{Ar^2}{\pi^2 t},$$

где A — безразмерная величина, зависящая от доли десорбированного вещества в момент времени t. Величина A вычислялась нами по экспериментальным данным при помощи таблиц, приведенных в работе [1]. Близкие значения коэффициентов диффузии, полученные при различных временах контакта, указывают, что предположение о внутренней диффузии как лимитирующей стадии обмена является верным.

Для исследования были использованы синтетические катиониты «КУ-2», «Эспатит-1», а также катионит «СБСР». Катиониты «КУ-2» и «СБСР» содержат сильнокислотные группы. «Эспатит-1» является двухфункциональным обменником и наряду с сильнокислотной содержит слабокислотные группы. Характеристики этих катионитов приведены в работах [4], [5] и [6]. Нами была исследована диффузия ионов натрия в смоле, находящейся в натриевой форме при различных концентрациях десорбирующего раствора — соляной кислоты, и самодиффузия натрия при различных концентрациях растворов NaCl. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии Na^{24} при обмене Na—H
(в см²/сек.)

Катионит	Концентрация раствора				
	1/16 N	1/8 N	1/4 N	1/2 N	1 N
«КУ-2»	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
«Эспатит-1»	—	—	—	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	—

Таблица 2

Коэффициенты самодиффузии Na^{24} в Na-катионитах
(в см²/сек.)

Катионит	Концентрация раствора				
	1/16 N	1/8 N	1/4 N	1/2 N	1 N
«КУ-2»	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$
«Эспатит-2»	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	$0{,}84 \cdot 10^{-6}$

Для катионита «СБСР» коэффициент самодиффузии Na был найден равным $0{,}43 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Из табл. 1 и 2 мы видим, что коэффициенты диффузии в катионитах сравнительно мало зависят от концентрации.

Для 0,5 N растворов коэффициенты диффузии максимальны. При увеличении или уменьшении концентраций они снижаются. Следует

указать, что в области малых концентраций ($^1/_8$ и $^1/_{16}$ N) кинетика обмена зависит также от диффузии в жидкости, и поэтому приведенные значения коэффициентов диффузии в действительности могут быть несколько заниженными.

Как видно из таблиц, максимальные коэффициенты диффузии наблюдаются у катионита «КУ-2», минимальные у катионита «СБСР». Катионит «Эспатит-1» занимает промежуточное положение.

ВЫВОДЫ

1. Описан десорбционный метод измерения коэффициентов диффузии в катионитах.

2. Исследована зависимость коэффициентов диффузии Na^{24} от концентрации десорбирующих растворов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Бойд, А. Адамсон, Л. Майерс, Хроматографический метод разделения ионов, Сборник статей под редакцией Е. Н. Гапона, 1949, стр. 383.
2. R. Schlögl, Zs. Elektroch., 57, 195, 1953.
3. У. Бауман, И. Эйхгорн, Хроматографический метод разделения ионов, Сборник статей под редакцией Е. Н. Гапона, 1949, стр. 292.
4. М. А. Слободник, Журн. хим. пром., 9, 262, 1950.
5. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин и К. В. Филиппова, Журн. аналит. хим., 7, 135, 1952.
6. Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин и К. В. Филиппова, Журн. аналит. хим., 8, 220, 1953.

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ КАТОДНОГО ВОДОРОДА

В. В. Монбланова и Н. И. Кобозев

Вопрос о том, в каком состоянии водород покидает поляризуемый катод — молекулярном, атомарном или возбужденном, имеет большое значение, так как от его решения зависит представление о характере электродной кинетики и механизме перенапряжения. В нашей литературе нашли отражение две противоположные точки зрения на этот вопрос.

А. Н. Фрумкин [1] с сотрудниками считают, что все электродные процессы ведут к переходу в раствор только обычного молекулярного водорода, и вся энергия перенапряжения выделяется на самом электроде.

Н. И. Кобозев с сотрудниками [2] приводит доказательства того, что водород, покидающий поляризуемый катод, частично атомизирован (металлы с высоким перенапряжением), частично колебательно возбужден (металлы с малым перенапряжением), т. е. что энергия перенапряжения частично аккумулируется выделяющимся водородом.

Некоторые авторы, например Л. И. Антропов, допускают только вторую возможность. Вопрос о форме катодного водорода является одним из основных в электрохимической дискуссии, ведущейся на страницах журнала физической химии. Настоящая статья дает новый опытный материал для этого обсуждения.

Н. И. Кобозевым, Н. И. Некрасовым [3] и В. В. Монблановой [1] был разработан метод обнаружения атомарного и возбужденного водорода в прикатодном пространстве путем восстановления желтой WO_3 в синюю пятиокись W_2O_5:

$$2WO_3 + 2H \rightarrow W_2O_5 + H_2O. \qquad (1)$$

Эта реакция показывает отчетливый параллелизм с перенапряжением, усиливаясь от платины к ртути.

В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [4] утверждают, что WO_3 восстанавливается не атомарным водородом, а за счет своей электронной проводимости:

$$\begin{gathered}(\text{катод})\,e + [WO_3] \rightarrow (\text{катод}) + [WO_3]\,e,\\ 2[WO_3]^e_e + 2H_3O^+ \rightarrow [W_2O_5] + H_2O.\end{gathered} \qquad (2)$$

Однако О. М. Полторак [5] показал неправдоподобность такого механизма, установив, что WO_3 восстанавливается при соприкосновении с катодом не только при его поляризации, но и сразу после выключения тока, причем зарядов двойного слоя, безусловно, не может хватить на заметное электронное восстановление WO_3.

Решить вопрос о природе катодного водорода удастся тем скорее, чем более разносторонне будет изучена реакционная способность такого водорода.

Особенно интересно исследовать реакцию катодного водорода с веществами, не обладающими электронной проводимостью и неспособными восстанавливаться молекулярным водородом. Это исключает почти все окислы и заставляет обратиться к реакциям иного типа. Нами была исследована реакция восстановления оксалата кальция в растворе хлористого кальция [6]. Однако эти опыты оказались плохо воспроизводимыми, а метод определения продукта восстановления (цветная реакция с индолом) недостаточно надежным.

В настоящей работе исследовано электрохимическое восстановление суспензии серы, которая является интересным объектом, так как совершенно не восстанавливается в обычных условиях молекулярным водородом и не обладает электронной проводимостью.

В то же время сера непосредственно соединяется с атомарным водородом, образуя сероводород [7].

Восстановлению серы катодным водородом и водородом в момент выделения посвящен ряд работ [8—10]. Однако все эти наблюдения носят отрывочный характер и некоторые авторы допускают возможность трактовать образование сероводорода как побочный процесс [11]. Поэтому нами были поставлены опыты по электровосстановлению серы в условиях, исключающих другие реакции кроме взаимодействия серы с катодным водородом.

Опыты производились следующим образом: сера дважды перекристаллизовывалась из бензола; навеска полученного таким образом порошка серы (обычно 12 г) растиралась с 5 мл 1 N раствора H_2SO_4 в тонкую суспензию. Суспензия должна быть достаточно густой, «кашеобразной», иначе сера флотируется водородом. Полученная суспензия вносилась в катодное пространство, отделенное от анодного стеклянным фильтром.

Катодное пространство закрывалось резиновой пробкой, в которую были вставлены термометр, испытуемый катод и газоотводная трубочка. В качестве катодов были взяты металлы, резко отличающиеся по электрогидрирующему действию: ртуть, амальгамированный свинец, платинированная платина и гладкая платина. Анодом служила платина в 1 N растворе H_2SO_4.

Рабочая плотность тока была 0,048 А/см^2.

Образующийся при восстановлении серы сероводород выходил из ячейки вместе с водородом через газоотводную трубку, погруженную в пробирку, содержащую поглотитель сероводорода — аммиачный раствор сульфата цинка *. Проходя через этот раствор, сероводород образовывал осадок сульфида цинка.

Через определенный промежуток времени поглотитель отключался от ячейки и заменялся другим. Для количественного определения сероводорода содержимое пробирки выливалось в подкисленный 0,1 N раствор иода, и избыток иода оттитровывался гипосульфитом. По титру гипосульфита рассчитывалось количество образовавшегося на данном катоде сероводорода, которое и служило мерой количества активного водорода, выделяющегося на испытуемом катоде. Многократно повторенными опытами было доказано, что обычный водород совершенно не реагирует с серой.

Анализ выделяющегося из ячейки газа проводился во все время опыта. За меру активного водорода мы принимали выход сероводорода по току, выраженный в процентах.

Как всегда бывает при электровосстановлении суспензии, восстановление серы сильно зависело от свойств ее суспензии, не поддающихся точному контролю.

Поэтому, казалось бы, при одном и том же способе обработки серы и на одном и том же электроде можно было наблюдать весьма различные выходы по току. На платиновом катоде, например, выход по току на отдельных образцах колебался от 0,7 до 28%. Это не позволяло сравнивать гидрирующее действие водорода на различных катодах по данным отдельных опытов. Для получения сравнимых результатов в катодное пространство ячейки помещались сразу два испытуемых катода, которые поляризовались попеременно в одной и той же суспензии.

Большое затруднение представило проведение опытов с ртутным катодом, так как при помещении ртути на дно катодного пространства более крупные частицы серы садились на поверхность ртути и покрывали ее непроводящим слоем. Поэтому длительные опыты проводились с амальгамированным свинцом.

Были измерены и сравнены выходы по току для следующих пар металлов в одной и той же суспензии:

1) Ртуть — платина платинированная.
2) Свинец амальгамированный — платина платинированная.
3) Свинец амальгамированный — платина гладкая.

* Аммиачный раствор $ZnSO_4$ готовился по рецепту, предложенному в работе [10].

4) Платина гладкая — платина платинированная.
5) Платина гладкая — платина амальгамированная.
6) Платина амальгамированная — платина платинированная.
Результаты опытов представлены в табл. 1—6.

Таблица 1

$Hg < Pt_{плат}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		Hg	$Pt_{плат}$
11	19	0,6	25,60
	19	0,67	9,76
2	25	2,0	7,20

Таблица 2

$Pb_{ам} < Pt_{плат}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pb_{ам}$	$Pt_{плат}$
21	18	4,1	17,0
22	24	5,1	8,8
23	25	1,7	6,4
24	25	4,05	15,8
25	25	1,7	12,8

Таблица 3

$Pb_{ам} < Pt_{глад}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pb_{ам}$	$Pt_{глад}$
14	21	1,2	3,04
17	25	0,58	2,97

Таблица 4

$Pt_{гла} > Pt_{плат}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{глад}$	$Pt_{плат}$
26	19	0,74	0,29
10	19	24,9	22,7
17	25	2,36	0,26
18	22	1,05	0,59

Таблица 5

$Pt_{глад} > Pt_{ам}$

Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{глад}$	$Pt_{ам}$
29	20	3,36	1,18
30	26	10,7	5,0

Таблица 6

$Pt_{ам} < Pt_{плат}$

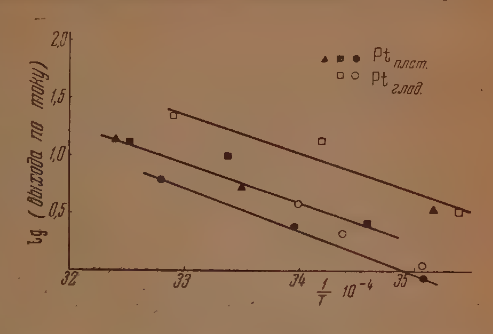
Номер суспензии	Температура °C	Выход по току в %	
		$Pt_{ам}$	$Pt_{плат}$
28	20	1,48	5,4
29	20	4,01	12,4

Эти опыты с полной достоверностью устанавливают, что сера, не гидрируемая молекулярным водородом и не обладающая электронной проводимостью, на всех катодах заметно восстанавливается до сероводорода, причем для некоторых суспензий выход по току достигает 25%.

Сравнение активности разных электродов приводит к определенному и интересному результату, что на ртути, на амальгамированном свинце и на амальгамированной платине гидрирование серы протекает с меньшим выходом, чем на платинированной и гладкой платине. На гладкой же платине гидрирование протекает с бо̀льшим выходом, чем на платинированной. Таким образом ряд металлов при электрогидрировании серы имеет следующую последовательность:

$$Pt_{глад} > Pt_{плат} > Pt_{ам} > Pb_{ам} > Hg,$$

т. е. не совпадает с рядом перенапряжения и, скорее, даже обратен ему. Необходимо, однако, учитывать, что выделяющийся сероводород, отравляя катоды, повышает перенапряжение на металлах типа платины и, наоборот, снижает его для противоположного конца ряда. Изучение влияния температуры показало, что этот фактор значительно повышает скорость электрогидрирования на гладкой и платинированной платине. Результаты этих опытов, проведенных со всеми предосторожностями в отношении идентичности свойств суспензий, приведены на рисунке в системе координат: логарифм выхода; T^{-1}.



Несмотря на значительный разброс точек, ясно виден закономерный рост электровосстановления с повышением температуры, отвечающий энергии активации, лежащей между 12 и 17 ккал. Эти величины весьма обычны для низкотемпературных химических реакций, но велики для электродных процессов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Твердо установленный в настоящей работе факт гидрирования серы катодным водородом, продуцируемым металлами, как с малой, так и с большой энергией связи—Ме...Н, является еще одним экспериментальным доказательством того, что поляризуемый катод эмиттирует не только молекулярный водород, но и активные его формы. Тот факт, что электрогидрирование серы идет лучше на металлах с низким перенапряжением, в свете развиваемой нами концепции о преобладании атомарного водорода вблизи катодов типа ртути и колебательно-возбужденного вблизи катодов типа платины, говорит о том, что гидрирование серы идет главным образом за счет именно колебательно-возбужденных форм молекулярного водорода.

Возникает вопрос о роли атомарного водорода в электрогидрировании серы, тем более что реакция $[S] + 2H \rightarrow H_2S$ твердо доказана [7]. Однако доказано также [12, 13], что наряду с этим процессом идет реакция разложения сероводорода Н-атомами с образованием элементарной серы и молекулярного водорода

$$H + H_2S \rightarrow H_2 + HS,$$
$$HS + HS \rightarrow H_2 + S_2.$$

Очень вероятно, что слабая активность катодов типа ртути при электрогидрировании серы объясняется именно этим процессом, в результате чего основным гидрирующим агентом оказываются колебательно-возбужденные молекулы H_2'*.

Но, независимо от истолкования приведенных опытов, они еще раз с несомненностью показывают, что водород, выделяемый на любых катодах, при обычных плотностях тока безусловно не идентичен обычному молекулярному водороду.

Теория электродной кинетики, претендующая на правильное отображение фактов, должна считаться с этим явлением, а не просто бездоказательно его отрицать, как это делают А. Н. Фрумкин и его сотрудники.

* Пользуемся случаем указать, что замечания А. Н. Фрумкина с сотр. [4] о неизбежной быстрой гибели колебательно-возбужденных молекул H_2' вследствие легкой передачи колебательной энергии сталкивающимся молекулам (например, воды) лишены основания, так как методом ультразвука показана как-раз весьма малая вероятность такого обмена (порядка 10^{-4}).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сера, не гидрируемая молекулярным водородом и не обладающая электронной проводимостью, гидрируется катодным водородом.

2. Гидрирующим действием обладает водород, выделяющийся на катодах, как с большим перенапряжением (малая энергия связи Ме — Н), так и с малым перенапряжением (большая энергия связи Ме — Н).

3. Исследовано электрогидрирование серы на следующих парах металлов: 1) ртуть — платина платинированная; 2) свинец амальгамированный — платина платинированная; 3) свинец амальгамированный — платина гладкая; 4) платина гладкая — платина платинированная; 5) платина гладкая —платина амальгамированная; 6) платина амальгамированная — платина гладкая.

4. Измерена энергия активации реакции электрогидрирования серы на гладком платиновом катоде и на катоде из платинированной платины.

5. Высказано предположение, что гидрирование серы идет главным образом за счет колебательно-возбужденного молекулярного водорода, атомарный же водород благодаря реакции $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$; $HS + HS \rightarrow H_2 + S_2$ принимает в реакции меньшее участие.

2-й московский медицинский институт
им. И. В. Сталина
Московский гос. ун-т
им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, С. В. Кириллова, Журн. физ. химии., 20, 653, 1946; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948; Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 12, 1952.
2. А. Н. Фрумкин, Вестн. МГУ, 9, 39, 1952; В. С. Багоцкий, Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1949; Н. Е. Яблокова, Диссертация МГУ, 1951; Г. И. Флорианович и А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997, 1951.
3. N. Kobosew u. Nekrasow, Zs. f. Electroch., 36, 529, 1930.
4. В. С. Багоцкий и З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
5. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 27, 1599, 1953.
6. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
7. K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., 113, 205, 1920.
8. G. Gloez, C. R., 47, 819, 1858.
9. E. Bequerel, C. R., 56, 237, 1863.
10. А. К. Дмитриев, Журн. общ. химии, 18, 1267, 1948.
11. П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 27, 1245, 1953.
12. K. F. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., 119, 399, 1926.
13. K. G. Denbrigh. Trans. Farad. Soc., 35, 1434, 1939.
14. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.

О ИОННОЙ СВЯЗИ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский

Теории химической адсорбции посвящен ряд работ авторов настоящей статьи [1—6]. Для случая адсорбции атома с одним валентным электроном на ионной решетке одним из нас была показана возможность существования двух типов химической связи. Простейшим типом является одноэлектронная (сравнительно слабая) ковалентная связь, осуществляемая валентным электроном адсорбированного атома в результате частичного затягивания этого электрона с атома на решетку [2]. Как было показано [4], такой адсорбированный атом, находящийся в состоянии одноэлектронной связи с поверхностью, может служить центром локализации для свободного электрона решетки, принадлежащего поверхностной зоне проводимости. Когда свободный электрон решетки захватывается адсорбированным атомом, одноэлектронная связь переходит в более прочную, двухэлектронную.

При одноэлектронной связи свободная валентность адсорбированного атома насыщена неполностью. Атом, находящийся в таком состоянии, выступает в роли своеобразного «полурадикала»*. Двухэлектронная связь, наоборот, соответствует тому случаю, когда свободная валентность адсорбирующегося атома полностью насыщается за счет привлечения свободного электрона решетки.

Механизм и условия перехода адсорбированного атома из состояния одноэлектронной в состояние двухэлектронной ковалентной связи, и обратно, а также влияние различных факторов на вероятность пребывания адсорбированного атома в том или ином из этих двух возможных состояний, были подробно исследованы в предыдущей работе [6].

Даже в простейшем случае, при адсорбции атома с одним валентным электроном, одно- и двухэлектронная ковалентные связи не исчерпывают всех возможных типов химической адсорбции. Наряду с этими типами связи возможно также образование ионных связей. Ионная связь при химической адсорбции на ионном кристалле возможна не только при адсорбции готового иона, но и при адсорбции нейтрального атома. Такая связь может образовываться в определенных условиях в результате ионизации адсорбированного атома за счет передачи им своего валентного электрона в коллектив свободных электронов решетки или за счет рекомбинации этого электрона со свободной дыркой, принадлежащей нормальной поверхностной зоне кристалла. Аналогичным образом адсорбированный атом, обладающий сродством к электрону, может быть пре-

* Между свободным атомом или монорадикалом гомогенной кинетики, содержащим один неспаренный валентный электрон, и атомом или монорадикалом, связанным с поверхностью одноэлектронной связью, существует различие, заключающееся в том, что в первом случае валентность атома или монорадикала остается свободной, а во второй случае ее следует считать до некоторой степени (хотя и не полностью) насыщенной. Монорадикал с полностью свободной валентностью может получаться на поверхности при адсорбции бирадикала или насыщенной молекулы, содержащей кратную связь [5, 6]. Заметим также, что «полурадикалы» могут образовываться при адсорбции на ионном кристалле однозарядных положительных ионов за счет привлечения электронов твердого тела.

вращен в отрицательный ион за счет электрона, заимствованного у решетки.

Рассмотрению этого типа связи и посвящена в основном настоящая статья. В ней рассматриваются также переходы между различными типами связи, сводящиеся к электронному обмену между адсорбированным атомом и решеткой адсорбента.

Для каждой системы адсорбент — адсорбтив при заданных внешних условиях равновесие характеризуется одним строго определенным содержанием различных возможных форм адсорбции. Как будет показано ниже, относительное содержание этих различных форм при прочих равных условиях регулируется концентрацией электронного или дырочного газа на поверхности кристалла. В различных предельных случаях та или иная из возможных форм вообще может отсутствовать.

В настоящей статье в качестве адсорбента рассматривается ионный кристалл. Для простоты речь будет идти о кристалле типа MR, построенном из металлических ионов M^+ и металлоидных ионов R^-. Результаты могут быть обобщены на случай любого ионного кристала и, в известной мере на случай кристалла с неполностью ионизованными связями. Поверхность адсорбента рассматривается как идеальная плоскость. Кроме того, она предполагается однородной в энергетическом отношении. В качестве адсорбтива рассматривается атом, обладающий одним валентным электроном. (Такой атом мы будем обозначать символом A.) Результаты могут быть перенесены на случай одновалентного «электроотрицательного» атома, которому недостает одного электрона до оболочки благородного газа, а также на случай радикала с одной свободной валентностью. Адсорбция насыщенных молекул в настоящей статье вовсе не рассматривается.

АКЦЕПТОРНО-ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННОГО АТОМА

Атом A с одним валентным электроном, химически адсорбированный на поверхности ионного кристалла и находящийся в состоянии одноэлектронной связи с поверхностью, может играть двоякую роль в электронном хозяйстве решетки.

Он может быть акцептором, служа ловушкой для свободного электрона, странствующего в поверхностной зоне проводимости кристалла. Этим, как было показано ранее [4, 6], обуславливается способность адсорбированного атома переходить из состояния одноэлектронной в состояние двухэлектронной ковалентной связи с поверхностью,

В то же время такой адсорбированный атом, находящийся в состоянии одноэлектронной связи, может играть роль донора благодаря способности отдавать свой собственный электрон поверхностной зоне проводимости. Этим, как будет показано ниже, обуславливается способность адсорбированного атома переходить из состояния одноэлектронной ковалентной в состояние ионной связи с поверхностью.

Рассмотрим подробнее роль адсорбированного атома как акцептора и донора.

а) Как было показано в одной из предыдущих работ [4], атом A, находящийся в состоянии одноэлектронной ковалентной связи с поверхностью (мы обозначим такой атом символом AL), изображается в энергетическом спектре кристалла уровнем акцептором (рис. 1, *a*) (схема уровней, изображенная на рис. 1, *a*, представляет собой схему электронных уровней не для валентного электрона атома A, а для постороннего электрона, принадлежащего решетке).

Появление постороннего электрона на уровне *A* на рис. 1, *a* означает переход адсорбированного атома из состояния одноэлектронной (сравнительно слабой) в состояние двухэлектронной (более прочной) связи или, иначе выражаясь, переход от состояния с неполностью насыщенной в состояние с насыщенной валентностью. При этом посторонний электрон

(электрон решетки) оказывается локализованным на атоме А или, точнее, на образовании, включающем атом А и адсорбционный центр, с которым этот атом А связан. Таким адсорбционным центром для атома А служит ион M^+ поверхности решетки (рис. 2, *а*) и можно говорить, что двухэлектронная связь возникает в результате превращения* этого иона M^+ в нейтральный атом М (рис. 2, *б*) за счет локализации на ионе M^+ свободного электрона решетки. В силу этого вблизи атома А, находящегося в состоянии двухэлектронной связи с поверхностью, имеется избыточный отрицательный электрический заряд. Атом А, находящийся в таком состоянии, мы обозначим, как и в предыдущих статьях, символом AeL*.

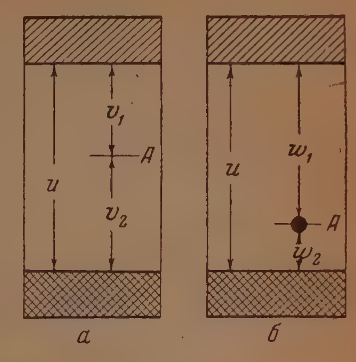
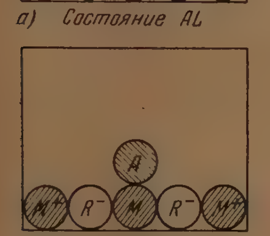
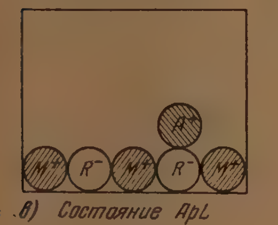


Рис. 1.

Заметим, что атом М решетки, связанный с адсорбированным атомом А (рис. 2, *б*) связан с решеткой слабее, чем нормальные ионы M^+. Вследствие этого в некоторых случаях можно ожидать улетучивания молекулы АМ, т. е. атом А, десорбируясь, может уносить с собой атом М решетки. При этом будет нарушаться стехиометрический состав кристалла. Во всех случаях такая адсорбция должна облегчать плоское ползание, играющее столь важную роль в спекании, рекристаллизации и разрыхлении твердых тел под действием реакции [7]. С этим же может быть связано хорошо известное влияние адсорбции на поверхностную подвижность атомов адсорбента.



а) Состояние AL



б) Состояние AeL

в) Состояние ApL

Рис. 2

Появление электрона на акцепторном уровне *A* (рис. 1, *а*) может быть осуществлено двумя путями: за счет выпадения на уровень *A* свободного электрона из зоны проводимости или же за счет заброса на уровень *A* электрона из нормальной зоны. В первом случае мы имеем дело с исчезновением свободного электрона, а во втором случае — с возникновением свободной дырки. Эти процессы, приводящие к «упрочнению» ковалентной связи, могут быть изображены следующими уравнениями, соответственно:

$$AL + e_L \rightarrow LA, \quad (1)$$

$$AL \rightarrow AeL + p_L, \quad (2)$$

где e_L — символ свободного электрона, а p_L — символ свободной дырки. Эти процессы были подробно исследованы в предыдущей работе [6].

Заметим, что уровень *A* на рис. 1, *а* располагается заведомо над нормальной зоной (как это и изображено на рис 1, *а*), т. е. $v_1 < u$, где v_1 — энергия сродства одноэлектронно-адсорбированного атома А к свободному электрону решетки, а u — энергия образования пары свободный электрон +

* В обозначениях, принятых в электронной химии, символ AeL следовало бы записать, как A : L, а символ AL, как A·L, где каждая точка обозначает один электрон, участвующий в связи.

+свободная дырка. Действительно, расположение акцепторного локального уровня в нормальной зоне означало бы, что локализация электрона на этом уровне с одновременным возникновением свободной дырки была бы энергетически выгодной. Иначе говоря, это означало бы, что процесс разделения электрона и дырки экзотермичен.

б) В одной из более ранних работ [2] было показано, что атом A, адсорбированный на поверхности кристалла и находящийся в состоянии одноэлектронной связи с поверхностью, в энергетическом спектре кристалла может быть изображен уровнем-донором (рис. 1, *б*). Электрон, сидящий на этом уровне (рис 1, *б*), это есть валентный электрон атома A, при помощи которого осуществляется связь атома A с поверхностью.

Удаление электрона с локального уровня на рис. 1, *б* означает удаление валентного электрона из атома A. При этом ковалентная одноэлектронная связь с поверхностью разрушается и атом A превращается в ион A^+. Ион A^+ связывается с поверхностью ионной связью. При этом положение равновесия адсорбированного атома A смещается вдоль поверхности. Действительно, если при ковалентной связи центром адсорбции для атома A служит ион M^+ поверхности решетки (рис. 2, *а*), то при ионной связи центром адсорбции (для иона A^+) служит ион R^- (рис. 2, *в*). Таким образом атом A, находящийся в состоянии ионной связи, несет на себе положительный заряд. Такой атом мы обозначим символом ApL*.

Удаление электрона с уровня *A* на рис. 1, *б* может быть осуществлено двумя путями: в результате рекомбинации этого электрона со свободной дыркой, странствующей по нормальной зоне, или же в результате выброса электрона с локального уровня *A* в зону проводимости. В первом случае мы имеем дело с исчезновением свободной дырки, а во втором случае — с возникновением свободного электрона. Эти процессы, приводящие к переходу адсорбированного атома из состояния ковалентной одноэлектронной связи в состояние ионной связи, могут быть записаны следующими уравнениями, соответственно:

$$AL + p_L \rightarrow ApL, \tag{3}$$

$$AL \rightarrow ApL + e_L. \tag{4}$$

Заметим, что донорный уровень *A* на рис. 1, *б* располагается заведомо под зоной проводимости, т. е. $w_2 < u$. Действительно, если бы это было не так, то это означало бы, что ионизация адсорбированного атома сопровождается не затратой, а выделением энергии, т. е. процесс разделения положительного и отрицательного зарядов является энергетически выгодным. Величина w_1 на рис. 1, *б*, т. е. глубина залегания под зоной проводимости донорного уровня *A*, представляет собой энергию ионизации.

Заметим, кроме того, что если атомы A и R в свободном состоянии способны образовывать ионную молекулу

$$A + R \rightarrow A^+R^-,$$

то донорный уровень *A* на рис. 1, *б* заведомо лежит над нормальной зоной, т. е. $w_1 < u$. Действительно, если при приближении атома A к свободному атому R переход электрона с атома *A* на атом R является выгодным, то такой переход является еще более выгодным в том случае, когда атом R

* В обозначениях электронной химии состояние ApL следовало бы записать так: A^+L^-.

находится в решетке, т. е. окружен ионами M^+ и R^-, ибо эти окружающие ионы создают дополнительный положительный потенциал (потенциал Маделунга) в области, где находится атом R. Переход электрона с атома A на атом R решетки представляет собой не что иное, как рекомбинацию электрона, сидящего на локальном уровне *A* (рис. 1, *б*), с дыркой в нормальной зоне. Энергетическая выгодность такой рекомбинации означает, что локальный уровень *A* на рис. 1, *б* расположен над нормальной зоной.

Если же уровень *A* на рис. 1, *б* попадает под верхнюю границу нормальной зоны (что, вообще говоря, возможно в том случае, когда свободные атомы A и R не способны образовывать ионную молекулу A^+R^-), то атом A оказывается потерявшим свои донорные свойства: рекомбинация валентного электрона атома A со свободной дыркой оказывается энергетически невыгодной, и ионная связь в этом случае практически вообще не образуется.

ПЕРЕХОД АДСОРБИРОВАННОГО АТОМА ИЗ СОСТОЯНИЯ ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ В СОСТОЯНИЕ ИОННОЙ СВЯЗИ, И ОБРАТНО

На рис. 3 схематически изображены потенциальные кривые адсорбции для разных электронных состояний системы (т. е. энергия системы *W*, как функция расстояния *r* атома от поверхности кристалла).

Кривая *a* представляет собой кривую адсорбции на невозбужденном кристалле (т. е. на таком кристалле, который не содержит свободных электронов и дырок). Кривая *b* представляет собой кривую *a*, сдвинутую параллельно самой себе на расстояние *u*, и соответствует адсорбции на возбужденном кристалле, т. е. на кристалле, содержащем на своей поверхности пару: свободный электрон + свободная дырка. Кривые *a* и *b* соответствуют одноэлектронной ковалентной связи, которая осуществляется при помощи валентного электрона атома A и в которой не участвуют электроны и дырки решетки. Точки минимума на кривой *a* или на кривой *b* соответствуют одному и тому же значению *r* и представляют собой состояние, которое мы обозначили символом AL.

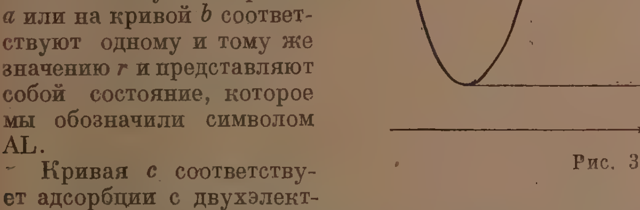


Рис. 3

Кривая *c* соответствует адсорбции с двухэлектронной ковалентной связью. Точке минимума на кривой *c* соответствует состояние AeL. Переходы между состояниями *a*, *b*, *c* подробно рассматривались в одной из предыдущих статей [6].

Кривая *d* на рис. 3 представляет собой кривую адсорбции для состояния ионной связи. Минимум на этой кривой соответствует состоянию ApL, при котором свободная дырка локализована на адсорбированном атоме, т. е., иначе говоря, на уровне *A* рис. 1, *б*. Заметим, что значения *r*, соответ-

ствующие минимумам на кривых a (или b), c и d, вообще говоря, различны, т. е. различным типам связи соответствуют различные равновесные расстояния (что не отражено на схематическом рис. 3).

Подъем по кривой d на рис. 3 вправо от точки минимума означает удаление от поверхности атома A, сидевшего на поверхности в виде иона A^+, и завершается десорбцией атома A. Продуктом десорбции является не ион A^+, а нейтральный атом A; на поверхности при этом остается свободная дырка. Иначе говоря, ион A^+, уходя с поверхности, забирает с собой электрон с иона R^-, на котором он сидел, в результате чего ион R^- оказывается превращенным в нейтральный атом R (это и значит, что на поверхности появилась свободная дырка). Этот процесс изображен на рис. 4 и может быть записан так:

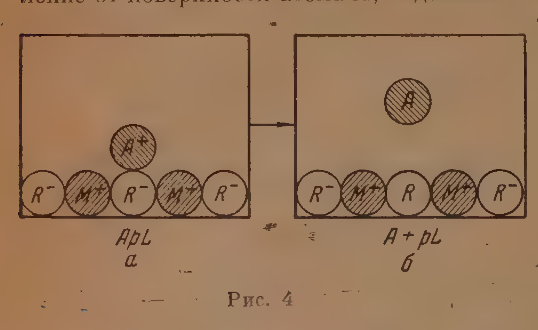


Рис. 4

$$ApL + e_L \rightarrow A + L + p_L + e_L. \quad (5)$$

Конечно, адсорбция атома A, связанного с поверхностью ионной связью, может происходить также и по уравнению:

$$ApL + e_L \rightarrow Ap + L + e_L, \quad (6)$$

т. е. продуктом десорбции может быть не нейтральный атом A, а ион A^+ (в нашей символике ион A^+, представляющий собой атом A, лишенный электрона, т. е. связанный с дыркой, изображается символом A_p). Однако процесс (5) можно считать, как правило, энергетически более выгодным, чем процесс (6). Действительно, переход

$$A + p_L \rightarrow Ap$$

требует затраты энергии $I - P$, где I — ионизационный потенциал атома A (в свободном состоянии), а P — работа вырывания электрона из кристалла, которая может быть определена из красной границы внешнего фотоэффекта. В большинстве случаев $I - P > 0$, т. е. десорбция будет происходить не по уравнению (6), а по уравнению (5), которому соответствует кривая d на рис. 3.

Таким образом в состояниях a, b, c, d процесс десорбции может быть изображен следующими уравнениями, соответственно:

$$\left.\begin{array}{ll} a) & AL \rightarrow A + L \quad \ldots q_0, \\ b) & AL + e_L + p_L \rightarrow A + L + e_L + p_L \ldots q_0, \\ c) & AeL + p_L \rightarrow A + L + e_L + p_L \ldots q_1, \\ d) & ApL + e_L \rightarrow A + L + e_L + p_L \ldots q_2. \end{array}\right\} \quad (7)$$

Справа в (7) выписаны энергии соответствующих процессов, представляющие собой глубину ям на соответствующих адсорбционных кривых, изображенных на рис. 3: q_0 — энергия одноэлектронной связи (на рис. 3 предположено, что $q_0 > u$); q_1 — энергия двухэлектронной ковалентной связи, q_2 — ионной связи. Очевидно (рис. 3 и 1):

$$q_1 = q_0 + v_1,$$
$$q_2 = q_0 + w_2,$$

где v_1 — энергия сродства адсорбированного атома, находящегося в состоянии одноэлектронной связи, к свободному электрону решетки, а w_2 — энергия сродства к свободной дырке. Действительно, как мы видели, одноэлектронная связь переходит в двухэлектронную ковалентную связь или в ионную связь в результате захвата атомом, находящимся в состоянии одноэлектронной связи, свободного электрона или свободной дырки, соответственно.

Минимум на кривой d может быть расположен ниже или выше минимума на кривой c, т. е. ионная связь может быть более прочной или менее прочной, чем ковалентная связь. (рис. 3 соответствует первому из этих двух возможных случаев).

По мере увеличения r, т. е. по мере отдаления атома A от поверхности кристалла, уровень A на рис. 1, *а* подтягивается к зоне проводимости и в пределе (при $r=\infty$) оказывается втянутым в зону проводимости, а уровень A на рис. 1, *б* при этом опускается к нормальной зоне и в пределе (при $r = \infty$) оказывается втянутым в нормальную зону. Иначе говоря, электрон, локализованный на акцепторном уровне A (рис. 1, *а*) (осуществляющий двухэлектронную ковалентную связь), или дырка, локализованная на донорном уровне A (рис. 1, *б*) (осуществляющая ионную связь), по мере увеличения r делокализуются и в пределе (при $r = \infty$) оказываются возвращенными, соответственно, в зону проводимости или в нормальную зону, т. е. в коллектив свободных электронов или дырок. Это значит, что атом A, связанный в адсорбированном состоянии с электрическим зарядом (с электроном при двухэлектронной ковалентной связи или с дыркой при ионной связи), десорбируется в виде нейтрального атома A, оставляя заряд на поверхности.

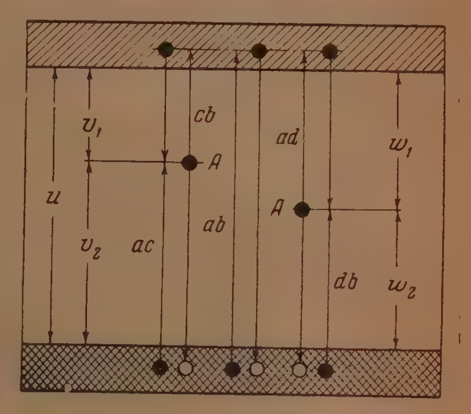


Рис. 5

Между состояниями a, b, c, d, изображенными на рис. 3, возможны следующие переходы:

$$\left.\begin{aligned}
&ab)\quad \mathrm{AL} \rightleftarrows \mathrm{AL} + e_L + p_L \ \ldots\ u,\\
&cb)\quad \mathrm{AeL} + p_L \rightleftarrows \mathrm{AL} + e_L + p_L \ \ldots\ v_1,\\
&ac)\quad \mathrm{AL} \rightleftarrows \mathrm{AeL} + p_L \ \ldots\ v_2,\\
&ad)\quad \mathrm{AL} \rightleftarrows \mathrm{ApL} + e_L \ \ldots\ w_1,\\
&db)\quad \mathrm{ApL} + e_L \rightleftarrows \mathrm{AL} + e_L + p_L \ \ldots\ w_2.
\end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Здесь уравнения реакции записаны так, что стрелка, направленная слева направо, соответствует эндотермическому направлению реакции, а стрелка, направленная справа налево — экзотермическому направлению. Справа в (8) выписаны соответствующие теплоты реакций. Переходы (8) изображены соответствующими стрелками на рис. 5, который представляет собой повторение рис. 1. Стрелки, направленные снизу вверх на рис. 5, соответствуют стрелкам, направленным слева направо в уравнениях (8) (эндотермические переходы), а стрелки, направленные сверху вниз,— стрелкам, направленным справа налево в уравнениях (8) (экзотермические переходы).

Заметим, что если пренебрегать одноэлектронной и ионной связями, и считать, что атом A, находясь в адсорбированном состоянии, находится таким образом в состоянии двухэлектронной ковалентной связи

с поверхностью, то в этом предельном случае электроны решетки выступают в роли адсорбционных центров: адсорбция происходит за счет связывания атома А с электроном решетки («адсорбция на электроне»). Основные закономерности адсорбции оказываются при этом (как это было показано [5]) типичными для активированной адсорбции.

Наоборот, если пренебрегать одно- и двухэлектронной ковалентными связями, считая, что единственным возможным типом связи адсорбированного атома А с поверхностью является ионная связь, то в этом случае в роли адсорбционных центров выступают свободные дырки («адсорбция на дырке»). И в этом случае, как и в предыдущем, мы получаем, конечно, типичные закономерности активированной адсорбции.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ СВЯЗИ

Атомы А, адсорбированные на поверхности кристалла, участвуют в реакциях (8). Это — реакции электронного обмена между адсорбированным атомом А и поверхностью кристалла. Эти реакции, протекающие параллельно с реакциями адсорбции и десорбции (7), представляют собой реакции перехода адсорбированного атома из состояния с одним типом связи в состояния с другими типами связи с поверхностью.

Рассмотрим случай установившегося электронного равновесия, т. е. случай, когда прямые и обратные переходы (8) находятся в равновесии между собой. При установившемся равновесии из общего числа N адсорбированных атомов (на единице поверхности) определенная часть атомов будет находиться в состоянии одно-, двухэлектронной и ионной связи с поверхностью. Обозначим, соответственно, через N_0, N_1 и N_2 число атомов на единице поверхности, находящихся в каждом из этих состояний. Очевидно,

$$N_0 + N_1 + N_2 = N. \tag{9}$$

Введем обозначения:

$$\eta_0 = \frac{N_0}{N}, \quad \eta_1 = \frac{N_1}{N}, \quad \eta_2 = \frac{N_2}{N}, \tag{10}$$

где, очевидно,

$$\eta_0 + \eta_1 + \eta_2 = 1.$$

Величины η_0, η_1, η_2 показывают, какая доля из общего числа адсорбированных атомов находится на поверхности в том или ином состоянии. Иначе говоря, эти величины представляют собой вероятности того, что данный адсорбированный атом будет связан с поверхностью тем или иным типом связи. В то же время величины η_0, η_1, η_2 характеризуют собой средние продолжительности жизни адсорбированного атома в соответствующих состояниях (отнесенные к средней продолжительности жизни в адсорбированном состоянии вообще).

Можно показать, что величины η_0, η_1, η_2, однозначно определяются концентрациями электронного и дырочного газа на поверхности кристалла (эти концентрации мы обозначим через n_1 и n_2, соответственно). Запишем уравнения равновесия для каждой из реакций (8):

$$\left.\begin{aligned}
&ab)\quad n_1 n_2 = C, \quad \text{где} \quad C = c\,e^{-u/kT},\\
&cb)\quad \frac{N_0 n_1}{N_1} = A_1, \quad \text{где} \quad A_1 = a_1 e^{-v_1/kT},\\
&ac)\quad \frac{N_1 n_2}{N_0} = A_2, \quad \text{где} \quad A_2 = a_2 e^{-v_2/kT},\\
&ad)\quad \frac{N_2 n_1}{N_0} = B_1, \quad \text{где} \quad B_1 = b_1 e^{-w_1/kT},\\
&db)\quad \frac{N_0 n_2}{N_2} = B_2, \quad \text{где} \quad B_2 = b_2 e^{-w_2/kT}.
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Выражения, стоящие в правой части уравнений (11), представляют собой константы равновесия соответствующих реакций. Можно показать, что

$$\left.\begin{aligned} a_1 = b_1 &= \frac{G_1}{h^2}\, 2\pi m_1 kT, \\ a_2 = b_2 &= \frac{G_2}{h^2}\, 2\pi m_2 kT, \\ c = a_1 a_2 &= b_1 b_2. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Здесь m_1 и m_2 — эффективные массы свободного электрона и свободной дырки, соответственно G_1 и G_2 — статистические веса зоны проводимости и нормальной зоны.

Из уравнений (11) и (9) можно определить N_0, N_1, N_2 как функции N и n_1 (или n_2). Мы получаем

$$\left.\begin{aligned} \eta_0 &= \frac{1}{1 + \frac{n_1}{A_1} + \frac{B_1}{n_1}}, \\ \eta_1 &= \frac{1}{1 + \frac{A_1}{n_1}\left(1 + \frac{B_1}{n_1}\right)}, \\ \eta_2 &= \frac{1}{1 + \frac{n_1}{B_1}\left(1 + \frac{n_1}{A_1}\right)}. \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Зависимость η_0, η_1, η_2 от n_1 схематически изображена на рис. 6. Мы видим, что по мере возрастания концентрации электронного газа на поверхности кристалла, η_1 монотонно возрастает, а η_2 монотонно убывает, т. е. увеличивается относительное число атомов, связанных с поверхностью двухэлектронной ковалентной связью, а относительное число атомов, связанных ионной связью, при этом убывает. Величина же η_0 при монотонном возрастании n_1 проходит через максимум.

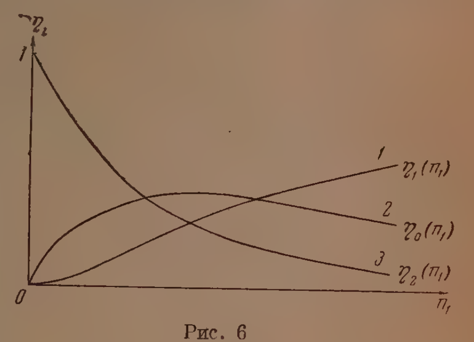


Рис. 6

Адсорбированным атомам, связанным с поверхностью одно-, двухэлектронной и ионной связью естественно приписать различную реакционную способность (способность вступать в химические соединения с другими атомами или молекулами, адсорбированными на поверхности или налетающими из газовой фазы). Это различие может быть не только количественным (активность), но и качественным (селективность). Поэтому в тех случаях, когда концентрация электронного и дырочного газа на поверхности определяются объемом, примесь, содержащаяся внутри кристалла, оказывает влияние на химическую активность и селективность действия атомов, адсорбированных на его поверхности. Действительно, при увеличении содержания донорной примеси концентрация электронного газа монотонно возрастает, а концентрация дырочного газа, следовательно, монотонно падает. Акцепторная примесь действует противоположным образом. По мере введения примеси в объем кристалла относительное содержание одноэлектронной формы адсорбции, как мы видим (рис. 6), сперва возрастает, а затем, при дальнейшем увеличении содержания примеси, начинает падать. Это может иметь существенное значение для теории модифицирования, создавая дополнительные возможности для появления опти-

мальных значений концентрации примеси и притом в простейшем случае, без изменения энергии активации.

При достаточно слабой концентрации электронного газа ионная связь преобладает над ковалентной двухэлектронной связью (рис. 6). При неслишком малых концентрациях электронного газа, наоборот, ковалентная двухэлектронная связь преобладает над ионной связью. Именно этот последний случай рассматривался в предыдущей статье [6], в которой возможность ионной связи вообще игнорировалась. В этом случае выражение для $\gamma_{11} = \gamma_{11} (n_1)$ в (13) в точности совпадает с соответствующим выражением (10) в статье [6]. (Заметим, что в [6] величина γ_{11} называлась «степенью связанности».)

Заметим в заключение, что еще в 1950 г. [8] мы отмечали возможность отождествления состояния ковалентной одноэлектронной связи с так называемым «предадсорбционным» состоянием [3]. Атом, адсорбированный ионной связью, в некоторых случаях также может обладать свойствами атома, находящегося в «предадсорбционном» состоянии. Действительно, можно считать, что при прочих равных условиях в ионном состоянии адсорбированная частица обладает большей реакционной способностью (по отношению к ряду реакций), нежели в состоянии ковалентной двухэлектронной связи Это последнее состояние является наименее активной формой адсорбции. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен при анализе адсорбции молекул на полупроводниках.

В настоящей статье мы рассматривали различные типы адсорбционной связи одновалентного атома с поверхностью ионного кристалла. Изложение велось применительно к одновалентному электроположительному атому А, т. е. к такому атому, валентность которого обусловлена наличием одного лишнего электрона сверх замкнутой оболочки.

Все сказанное может быть полностью перенесено на случай одновалентного электроотрицательного атома, т. е. такого атома, валентность которого обусловлена не наличием избыточного электрона, а, наоборот, недостатком электрона, т. е. наличием дырки в замкнутой оболочке. При этом, однако, слова «электрон» и «дырка» должны быть всюду взаимно заменены.

Заметим, что среди одновалентных атомов особое положение занимает водород, который является одновременно как электроположительным, так и электроотрицательным атомом. Очевидно, с точки зрения развитых в настоящей статье представлений, водород должен трактоваться как электроположительный или как электроотрицательный атом, в зависимости от природы компонент, из которых построена решетка катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены возможные типы связи химически адсорбированного одновалентного электроположительного атома А с поверхностью ионного кристалла: а) Одноэлектронная (сравнительно слабая) ковалентная связь, осуществляющаяся за счет затягивания валентного электрона атома А с атома на решетку. б) Двухэлектронная (более прочная) ковалентная связь, возникающая при локализации свободного электрона решетки на адсорбированном атоме А (находящемся в состоянии одноэлектронной связи). в) Ионная связь, образующаяся в результате захвата атомом А (связанным с поверхностью кристалла одноэлектронной ковалентной связью) свободной дырки, или в результате перевода валентного электрона атома А в зону проводимости.

Первые два из этих трех возможных типов связи были подробно исследованы в предыдущей работе [6]. В настоящей статье в основном рассматривается третий тип связи: ионная связь.

Ионная связь оказывается возможной наряду с двухэлектронной ковалентной связью вследствие того, что атом А, адсорбированный на поверх-

ности, играет роль примеси одновременно как акцепторного, так и донорного типа. При переходе адсорбированного атома, находящегося в состоянии одноэлектронной связи, в состояние двухэлектронной связи, адсорбированный атом выступает в роли акцептора. При переходе в состояние ионной связи этот же атом играет роль донора.

2. Рассмотрены переходы адсорбированного атома между состояниями с различными типами связи. Эти переходы представляют собой реакции электронного обмена между адсорбированным атомом и поверхностью кристалла. Адсорбированный атом и кристалл выступают здесь в виде единой системы, характеризующейся рядом уровней возбуждения. Различным уровням соответствуют различные типы связи адсорбированного атома с поверхностью. Переходы между этими уровнями (в случае кристаллов полупроводников) имеют тепловое происхождение.

3. Исследовано состояние электронного равновесия на поверхности, определяющее распределение адсорбированных атомов по состояниям, т. е. относительное число атомов, находящихся в состояниях с различным типом связи. Показано, что это распределение зависит от концентрации электронного или дырочного газа на поверхности кристалла и тем самым оказывается зависящим от факторов, управляющих этой концентрацией (например, от температуры, от количества примеси, содержащейся внутри кристалла и др.).

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, 5, 175, 1934 6, 334, 1935.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 21, 1317, 1947.
3. С. З. Рогинский, Проблемы кинет. и катал., 3, 357, 1937.
4. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 26, 1462, 1952.
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 167, 1953.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 28, 422, 1954.
7. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ДАН, 91, 881, 1167, 1953.
8. С. З. Рогинский и Ф. Ф. Волькенштейн, Труды Всесоюзного совещания по катализу, стр. 9, Изд-во АН УССР, Киев, 1950.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОКИСИ ЭТИЛЕНА

П. В. Зимаков

Структурная формула окиси этилена, изображающая ее как внутренний эфир этиленгликоля:

$$H_2COH - HOCH_2 \xrightarrow{-H_2O} H_2C - CH_2,$$
$$\diagdown O \diagup$$

не соответствует химическим свойствам этого соединения. Такое несоответствие отмечалось еще Вюрцем [1] и затем после него Брюлем [2]. Позднее делались попытки объяснения свойств окиси этилена на основе произвольных необоснованных допущений [3]. Бóльшее распространение получило объяснение повышенной реакционной способности окиси этилена за счет наличия «напряжения» в ее трехчленном гетероцикле [4] в соответствии с теорией напряжения А. Байера [5]. Предположение о том, что наличие «напряжения» в молекуле окиси этилена является определяющим фактором, сохранилось до настоящего времени [6]. Неубедительность подобного объяснения становится очевидной при сопоставлении свойств окиси этилена со свойствами циклопропана.

В обеих молекулах по теории Байера имеется приблизительно одинаковое «напряжение», но химические свойства их похожи только для одной группы реакций, а для другой — резко различаются. Окись этилена и циклопропан являются соединениями химически активными, как бы ненасыщенными: например, окись этилена жадно присоединяет хлористый водород, даже жидкий, при — 80°C, разрывая кольцо и образуя этиленхлоргидрин [7], циклопропан легко присоединяет бром, переходя с раскрытием кольца в 1,3-дибромпропан [8]. Окись этилена легко соединяется с кислотами,— циклопропан реагирует с концентрированной серной кислотой, образуя соответствующий эфир [8]. Циклопропан легко гидрируется над никелевым катализатором с размыканием кольца и образованием пропана [9]. Окись этилена легко гидрируется в этиловый спирт [10]. Окись этилена и циклопропан при умеренном нагревании в присутствии катализаторов разрывают свои циклы и изомеризуются соответственно в ацетальдегид и пропилен [11]. Химическую активность циклопропана и окиси этилена часто сопоставляют со свойствами других циклических молекул с большим числом звеньев и без существенного напряжения в циклах, например, с циклопентаном

```
H2C —— C H2
|         \
|          CH2
|         /
H2C —— C H2
```

и тетраметиленоксидом

```
H2C —— C H2
|         \
|          O2
|         /
H2C —— C H2
```

которые не имеют свойств ненасыщенности или повышенной химической активности и оказываются соединениями химически инертными [12].

Различия в свойствах окиси этилена и циклопропана начинаются там, где в реакциях участвуют или свободные, или легко образующиеся протоны. Например, циклопропан мало растворим в воде, а окись этилена смешивается с ней во всех отношениях. Окись этилена реагирует с водой даже при комнатной температуре, а в присутствии кислот или щелочей наступает быстрая реакция; циклопропан в подобных условиях в реакцию с водой не вступает. Окись этилена, так же как циклопропан, не реагируя с газообразным сухим аммиаком, в отличие от него, жадно реагирует с водными растворами аммиака.

Совершенно исключенными для циклопропана и характерными для окиси этилена являются многочисленные реакции в водных растворах, в которых окись этилена часто ведет себя подобно «псевдооснованию» (по выражению А. Вюрца [1]).

К последней группе реакций относятся:

1) осаждение гидратов окисей тяжелых металлов:

$$2\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{H_2C - CH_2} + MnCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + 2Cl - CH_2CH_2 - OH;$$

2) вытеснение едкой щелочи из щелочных солей:

$$\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{H_2C - CH_2} + NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + Cl - CH_2 - CH_2 - OH,$$

3) вытеснение аммиака из хлористого аммония:

$$\underset{\diagdown\, O\, \diagup}{H_2C - CH_2} + NH_4Cl + H_2O \rightarrow NH_3 + Cl - CH_2 - CH_2 - OH$$

и многие другие.

Вышеприведенные реакции окиси этилена хорошо иллюстрируют наличие, но не объясняют происхождения несоответствия между ее формулой строения и свойствами.

В 1946 г. нами подробно рассмотрены особенности строения окиси этилена в связи с ее химическими и физическими свойствами [13]. Тогда же было отмечено, что окись этилена в ее реакциях похожа на этилен и что это сходство должно основываться на глубокой аналогии в строении обеих молекул [14].

В 1947 г. на страницах английского журнала «Nature» развернулась дискуссия по вопросу особенностей строения окиси этилена и циклопропана [15]. Итогом дискуссии явилась статья Вэлча, опубликованная в 1949 г. и целиком посвященная тем же вопросам [16].

Основываясь на приводимых им опытных материалах, Вэлч [16] приходит к заключению: «...что окись этилена содержит электронные связи, по своей лабильности более похожие на π-связи олефинов, чем на нормальные связи C—C и C—O». Вэлч считает, что несколькими независимыми путями доказано наличие в молекулах окиси этилена и циклопропана гибридизации валентных электронов C-атомов не тетраэдрической (sp^3), как у парафинов, а триплетной (sp^2), как у олефинов. В настоящее время родственный характер типа связей в олефинах и α-окисях принимается как бесспорный факт [6] (стр. 5).

Однако, ни в материалах дискуссии, ни в статье Вэлча [16] не делается попыток объяснить происхождение особенностей химических свойств окиси этилена, столь отличных от свойств простых эфиров и циклопропана.

Такое объяснение было предложено нами в 1946 г. Тогда нами было указано на повышенную склонность кислорода в молекуле окиси этилена переходить в так называемое «оксониевое» состояние, посредством присоединения протона; тогда же было отмечено, что этим обстоятельством объясняются многие особенности и свойства водных растворов окиси этилена, в частности ее поведение как «псевдооснования» [14] (стр. 28, 29).

Позднее и другие исследователи пришли к такому же объяснению особенностей механизма реакций окиси этилена в водных растворах [6] (стр. 28), а общая склонность атомов кислорода (во всех соединениях) присоединять протоны и приобретать тем самым основные свойства была отмечена еще в 1901 г. Байером и Виллигером [17].

Нам кажется, что все особенности реакций окиси этилена в водных растворах должны теперь объясняться образованием ею промежуточной переходной, «оксониевой» формы, реакционная способность которой во много раз больше, чем исходной окиси этилена.

Общий механизм таких реакций можно изобразить следующей схемой, вполне согласной с недавно приведенной в литературе [6] (стр. 23):

$$>C{-}C< \;(\text{мостик } O)\; \underset{-AH}{\xrightarrow{+HA}} \; >C{-}\overset{A^-\downarrow}{C}< \;(\text{мостик } O^+{-}H) \;\rightarrow\; >C(OH){-}C(A)<$$

Именно таким следует представлять себе механизм взаимодействия окиси этилена, например, с водой:

$$H_2C{-}CH_2\,(\text{мостик } O) \xrightarrow[+HOH]{} \left\{ H_2C{-}CH_2\,(\text{мостик } \overset{+}{O}{-}H\;\bar{O}H) \rightarrow H_2C{-}\overset{+}{C}H_2\,(O{-}H\;\bar{O}H) \right\} \rightarrow HO{-}H_2C{-}CH_2{-}OH$$

Характерной особенностью этой реакции является возможность ее ускорения прибавками катализаторов кислот или оснований. Механизм ускоряющего действия кислот, очевидно, сводится к увеличению концентрации водородных ионов и тем самым к облегчению образования оксониевой переходной структуры окиси этилена:

$$\begin{matrix}H_2C \\ | \\ H_2C\end{matrix}\!\!>O + H^+ \rightarrow \left\{ \begin{matrix}H_2C \\ | \\ H_2C\end{matrix}\!\!>\overset{+}{O}{-}H \right\}$$

Механизм ускоряющего действия оснований следует представлять как повышение активности связи O—H в том соединении, с которым осуществляется конденсация окиси этилена:

$$R{-}OH + \bar{O}H \rightarrow R{-}O^- + HOH$$

$$\left\{ H_2C{-}CH_2\,(\text{мостик } {}^+OH) \right\} + R{-}O^- \rightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OR$$

В согласии с этим находится способность щелочных катализаторов вызывать глубокие конденсации с образованием полисоединений.

Напротив, кислоты в качестве катализаторов по смыслу излагаемого механизма не должны способствовать образованию продуктов глубокой конденсации, как это и видно из таблицы, заимствованной из работы Муро с сотрудниками [18].

Выход продуктов гидратации и конденсации окиси этилена при 90—96°; влияние количества кислоты — катализатора

Отношение вода: окись этилена	H_2SO_4 в %	Выход гликолей в % от окиси этилена				
		моно	ди	три	тетра	общий
2,64	0	51,6	33	10,3	0	95
2,30	2	50	30,8	14,2	0	95
2,45	5	50	29,3	8,8	0	88*

* В этих условиях окись этилена существенно изомеризуется в ацетальдегид.

В водных растворах хлористого натрия происходят следующие взаимодействия:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + \begin{matrix} NaCl \\ HOH \end{matrix} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \underset{\diagdown O^+ \diagup}{H_2C - CH_2} & \\ | & Na^+Cl^- \\ H & OH^- \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \nearrow NaOH + HO-CH_2-CH_2-Cl \\ \searrow (NaCl + HO-CH_2-CH_2-OH) \end{matrix}$$

При избытке хлористого натрия преимущественно протекает реакция, ведущая к образованию этиленхлоргидрина, которая выводит из раствора ионы хлора и создает тем самым избыток ионов Na^+, а следовательно, и OH^-,— раствор становится щелочным.

С раствором хлористого аммония протекает аналогичная реакция:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + \begin{matrix} NH_4Cl \\ HOH \end{matrix} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \underset{\diagdown O^+ \diagup}{H_2C - CH_2} & \\ | & \overset{+}{NH_4}\overset{-}{Cl} \\ H & OH^- \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \nearrow NH_4OH + HO-CH_2-CH_2-Cl \\ \searrow (NH_4Cl + HO-CH_2-CH_2-OH) \end{matrix}$$

Окись этилена «вытесняет» аммоний (аммиак) из его соединения с соляной кислотой. Если в растворе присутствует соль тяжелого металла, то возникающий в растворе избыток гидроксильных ионов приводит к выпадению осадка гидроокиси тяжелого металла:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + \begin{matrix} MnCl_2 \\ HOH \end{matrix} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \underset{\diagdown O^+ \diagup}{H_2C - CH_2} & Cl^- \\ | & Mn^{++}\ Cl^- \\ H & OH^- \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \nearrow Mn(OH)_2 + HO-CH_2-CH_2-Cl \\ \searrow (MnCl_2 + HO-CH_2-CH_2-OH) \end{matrix}$$

Таков же механизм и «нейтрализующего» действия окиси этилена по отношению к водным растворам кислот:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C - CH_2} + \begin{matrix} HCl \\ HOH \end{matrix} \rightarrow \left\{ \begin{matrix} \underset{\diagdown O^+ \diagup}{H_2C - CH_2} & \\ | & H^+Cl^- \\ H & OH^- \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \nearrow HOH + HO-CH_2CH_2-Cl \\ \searrow (HCl + HO-CH_2-CH_2-OH) \end{matrix}$$

Однако чем обусловлена особая склонность кислорода окиси этилена переходить в полярное оксониевое состояние? Какой структурный фактор молекулы окиси этилена усиливает в ней эту общую склонность атомов кислорода?

Обратимся к геометрии строения молекул окиси этилена и циклопропана. На основании достоверных измерений мы знаем, что эти моле-

кулы имеют трехчленную циклическую форму и что валентные углы их атомов сильно искажены [19]. Для углеродных циклов такое сжатие валентных углов начинается с циклопентана, где оно еще незначительно (1°); оно не очень велико для циклобутана (около 18°) и становится весьма значительным (50°) для циклопропана. Предельного искажения валентные углы достигают у олефинов (109°). Для первых двух упомянутых циклов сравнительно небольшое искажение валентных углов не сопровождается заметным изменением их химических свойств: циклопентан и отчасти циклобутан похожи на парафиновые углеводороды. В случае циклопропана величина искажения валентных углов становится значительной (50°!), и химические свойства этой циклической молекулы резко изменяются: циклопропан приобретает свойство повышенной химической активности и ненасыщенности, уподобляясь в этом отношении этилену.

Такое изменение химических свойств молекулы (циклопропана) ранее объяснялось накоплением энергии «напряжения» в ней. Это утверждение подкреплялось результатами термохимических сравнительных определений теплот сгорания для различных углеводородов. Оказалось, что избыток теплоты сгорания (по сравнению с теплотами сгорания нормальных парафинов), приходящийся на одну группу CH_2 растет в ряду циклических углеводородов в таком порядке [20]:

циклопентан	1 ккал
циклобутан	7,5 »
циклопропан	10,5 »
этилен	12 »

В настоящее время можно считать твердо установленным, что для этилена его повышенная реакционная способность и повышенное энергосодержание в молекуле обусловлены не наличием в ней большого «напряжения» вследствие максимального искажения валентных углов у двух атомов углерода (109°).

В молекуле этилена углеродные атомы находятся в новом так называемом триплетном валентном состоянии, между ними образовалась новая вторая так называемая π-связь, особая реакционная способность которой обязана ее крайне легкой поляризуемости [21].

Как было упомянуто, в молекулах циклопропана и окиси этилена углеродные атомы также находятся в триплетном состоянии, а связи в этих молекулах весьма близки по своему характеру к π-связям этилена. Это последнее обстоятельство и делает столь похожими в отношении их химических свойств три вида молекул: окиси этилена, циклопропана и этилена.

Ответом на поставленный выше вопрос будет то, что одним из важных структурных факторов, который вызывает появление у атомов в молекулах новых валентных состояний, является искажение валентных углов. Именно этот фактор усиливает склонность кислорода в молекуле окиси этилена присоединять протон и переходить в «оксониевое» состояние.

Повидимому, нет определенных значений степени искажений, которые были бы достаточны для полного перехода того или другого атома в новое валентное состояние. Напротив, такие переходы, вероятно, совершаются постепенно и непрерывно. Характер, возникающих таким образом новых валентных состояний у отдельных атомов целиком определяется строением оболочек их валентных электронов. Атомы углерода и кислорода отличаются между собой, в этом смысле, и именно это различие обуславливает значительное различие в химических свойствах окиси этилена и циклопропана в средах, богатых протонами, в первую очередь в водных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Существует тесная связь между особенностями химического поведения окиси этилена и циклопропана, с одной стороны, и наличием в их молекулах значительного искажения валентных углов, с другой стороны.

2. Для любых молекул искажение валентных углов их атомов должно приводить к изменению валентных состояний этих атомов, а следовательно, и реакционной способности молекулы.

3. При рассмотрении вопросов химической кинетики следует учитывать возможность сильного влияния на свойства молекул искажения валентных углов их атомов.

4. Большие возможности для влияний могут представляться в случаях катализа: современные теории гетерогенного катализа учитывают соответствие между расположением так называемых «активных центров» на поверхности катализатора и формой и размером реагирующих молекул. Нам представляется, что при этом необходимо учитывать возможности искажения валентных углов молекул при их адсорбции на поверхности катализатора.

5. Особую роль может иметь избирательное искажение валентных углов определенных атомов сложных молекул в процессах тонкого биологического катализа ферментами и гормонами. Возможно, что именно таков механизм, наблюдающегося в биокатализе эффекта «ключа и замка», т. е. крайне специфического действия катализаторов.

Поступила
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Würtz, Ann., 116, 249, 1860.
2. J. W. Brühl, Ber. 24, 650, 1891.
3. G. Bredig, Usoff, Zs. Elektroch., 3, 116, 1896; A. Hantzsch, Hibbert, Ber., 40, 1514, 1907; J. N. Brönsted, M. Kilpatrick, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 428, 1929.
4. H. S. Redgrove, Chem. News., 98, 25, 1908. П. Каррер, Курс орг. химии, ГОНТИ, 1938, стр. 279 и другие.
5. A. Baeyer, Ber., 18, 2267, 1885; Ann., 276, 265, 1893.
6. Сб. «Гетероциклические соединения», перевод под редакцией Ю. К. Юрьева, ИИЛ, Москва, 1953, т. 1, стр. 6.
7. K. Gebauer-Fuelnegg, E. Moffet, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2009, 1934.
8. В. Шленк, Э. Бергман, Органич. химия, ОНТИ, 1936, стр. 28.
9. Б. А. Казанский, Успехи химии, 17, 6, 641, 1948.
10. П. В. Зимаков, Окись этилена, ГХИ, 1946, стр. 49; М. И. Ушаков, Б. М. Михайлов, Журн. общ. химии, 7, 249, 1937.
11. Герм. пат. 547641, 1930; M. Trautz, K. Winkler, Journ. prakt. Chem., 104, 53, 1922.
12. П. Каррер, Курс орг. химии, ОНТИ, 1938, стр. 279.
13. П. В. Зимаков, Журн. физ. химии, 20, 133, 1946; Acta phys. chim. USSR, 21, 401, 1946; Окись этилена, ГХИ, 1946, стр. 19—30.
14. П. В. Зимаков, Окись этилена. ГХИ, 1946, стр. 29, пункт 2.
15. A. D. Walsch, Nature, 159, 165, 712, 1947; 160, 902, 1947. R. Robinson, Nature, 159, 400, 1947; 160, 162, 1947; 161, 176, 1948, C. Mc. Dowell, Nature, 159, 508, 1947. J. W. Linnett, Nature, 160, 162. 1947. H. A. Skinner, Nature, 160, 902, 1947. T. M. Sugden, Nature, 160, 367, 1947.
16. A. D. Walsch, Trans. Farad. Soc., 45, 179, 1949.
17. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., 34, 2679, 1901.
18. C. Matignon, H. Moureau, M. Dode, Bull. Soc. chim. (5), 1,1308, 1934.
19. P. Ackermann, J. Meyer, Journ. Chem. Phys., 4, 377, 1936. См. также ссылку [14], стр. 23.
20. W. Hückel, Ber., 53, 1277, 1920. Г. Виттиг, Стереохимия, ОНТИ, 1934, стр. 146.
21. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Изд. пятое, ГХИ, 1953, т. 1, стр. 119.

О ДЕЙСТВИИ ДОБАВОК НИТРОФЕНОЛОВ И ТИОМОЧЕВИНЫ НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ И В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

И. Е. Титова и Г. И. Чуфаров

Ингибиторное действие органических веществ зависит от химического строения их молекул. Взаимосвязь химического строения с ингибиторным действием органических соединений позволяет глубже проникнуть в механизм этого действия, а также до некоторой степени, судить о самом химическом строении соединений.

Целью настоящей работы явилось показать на примере изучения действия добавок нитрофенолов и тиомочевины в разных средах значение химического строения указанных веществ для объяснения силы и характера их ингибиторного действия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования скорости и особенностей растворения алюминия в присутствии добавок органических веществ нами применялись весовой и объемный методы и метод поляризационных кривых.

Наблюдение за растворением металла велось в течение определенного времени, после чего высчитывались потеря веса в г/см^2 час и количество выделяющегося водорода в см^3/см^2 час. При снятии поляризационных кривых была использована аппаратура, аналогичная описанной в работе [1]. Измерения потенциалов проводились прямым компенсационным методом потенциометром типа Рапса с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента. Вначале на испытуемый образец подавался ток при большой катодной плотности, образец выдерживался до постоянного потенциала (около 15 мин.), затем снималась катодная поляризационная кривая от высоких плотностей тока к низким с интервалом 2 мин. между измерениями, в течение которых потенциал хорошо сохранял свою величину; при стационарном потенциале образец выдерживался 10 мин., затем снималась таким же путем анодная поляризационная кривая от низких плотностей тока к высоким. Все значения потенциалов были измерены по отношению к водородному электроду в том же растворе. Образцы алюминия протирались спиртом, выдерживались в течение 20 мин. в 1 N растворе KOH, промывались и высушивались. Использованные в работе вода, соляная кислота и органические вещества очищались перегонкой и кристаллизацией. Температура опытов была 15±1° С.

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЧИСТЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Результаты исследования скорости растворения алюминия приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что скорость растворения его в растворах щелочи возрастает с увеличением концентрации последних.

Таблица 1

Влияние концентрации растворов KOH на скорость растворения алюминия

Система	Нормальность KOH	Скорость растворения в г/см^2 час
Al — раствор KOH при 15°C	0,62	0,0012
	0,66	0,0016
	0,68	0,0021
	1,15	0,0036

Таблица 2

Влияние концентрации соляной кислоты на скорость растворения алюминия

Система	Нормальность кислоты	Скорость растворения в г/см^2 час
Al — раствор HCl при 15°C	0,6	0,0002
	0,9	0,0019
	1,2	0,0058
	1,6	0,0211

Результаты поляризационных измерений даны на рис. 1, кривая *1*. Сопоставление данных указанной таблицы и рисунка показывает, что скорость растворения, полученная весовым методом для 0,68 *N* KOH, достаточно хорошо совпадает с вычисленной из поляризационных кривых (0,0017 г/см² час, lg $i = \bar{3},7$).

Результаты изучения скорости растворения алюминия в соляной кислоте приведены в табл. 2, из которой видно, что скорость растворения резко возрастает с увеличением концентрации кислоты, что согласуется с литературными данными [2].

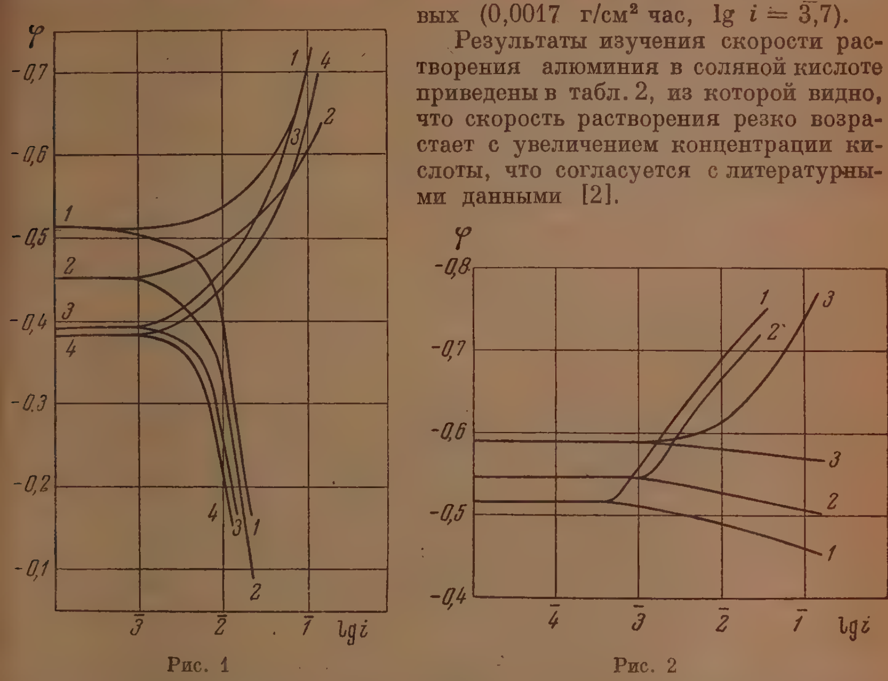


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые алюминия в растворах пикриновой кислоты. *1* — 0,68 *N* KOH; *2* — 0,68 *N* KON + 0,006 *M* $C_6H_2(NO_2)_3OH$; *3* — 0,68 *N* KOH + + 0,01 *M* $C_6H_2(NO_2)_3OH$; *4* — 0,68 *N* KOH + 0,0143 *M* $C_6H_2(NO_2)_3OH$

Рис. 2. Поляризационные кривые алюминия в соляной кислоте. *1* — 0,6 *N* HCl; *2* — 0,9 *N* HCl; *3* — 1,6 *N* HCl

Результаты поляризационных измерений представлены на рис. 2. Как видно, скорость растворения алюминия, полученная весовым методом, более удовлетворительно совпадает с вычисленной из поляризационных кривых только в случае меньшей концентрации соляной кислоты.

Метод поляризационных кривых может применяться в данном случае для качественной характеристики действия добавок на отдельные электродные процессы.

ВЛИЯНИЕ НИТРОФЕНОЛОВ

Нитрофенолы известны как стимуляторы растворения железа [3]. На скорость растворения алюминия в кислых и щелочных растворах нитрофенолы действуют также стимулирующе, однако характер их действия различен. В щелочных растворах при добавках нитрофенолов количество выделяющегося водорода снижается по сравнению с чистыми растворами, а убыль образцов в весе за каждый час растворения возрастает (табл. 3).

Добавка нитрофенолов в кислотные растворы вызывает увеличение потерь образцов в весе и соответствующее возрастание количеств выделяющегося водорода, по сравнению с чистыми растворами кислоты (табл. 4).

Таблица 3

Действие добавки тринитрофенола на растворение алюминия в растворе щелочи

Система	Время в час.	Количество выделяющегося водорода в см³ за каждый час растворения			Убыль веса пластинки в граммах за каждый час		
		при концентрации тринитрофенола в моль/л					
		0	0,005	0,014	0	0,005	0,014
Al — 0,66 N KOH	1	11	4	0,5	0,0088	0,010	0,0112
	2	14	6	1	0,0100	0,0116	0,0132
При 15 °C	3	14	8	2	0,0110	0,0130	0,0150
($S = 4,12$ см²)	4	14	11	3	0,0110	0,0138	0,0158

Таблица 4

Действие добавки тринитрофенола на растворение алюминия в соляной кислоте

Система	Время в мин.	Количество выделяющегося водорода в см³		Убыль веса образца в г	
		при концентрации тринирофенола			
		0	насыщ. раств.	0	насыщ. раств.
Al — 1,6 N HCl	15	2	6	0,0020	0,0067
при 15°C	30	9	20	0,0071	0,0171
($S = 4,12$ см²)	45	18	27	0,0131	0,0225

Ускоряющее действие нитрофенолов возрастает с увеличением их концентрации. При употреблении нитрофенолов различного строения ускоряющее действие добавок их в соляной кислоте возрастает по ряду:

о-нитрофенол, п-нитрофенол → м-нитрофенол → α-динитрофенол → тринитрофенол,

а в растворах KOH по ряду:

м-нитрофенол → о-нитрофенол и п-нитрофенол → α-динитрофенол → тринитрофенол [4].

Поляризационные кривые алюминия в щелочных растворах показывают, что добавки нитрофенолов облегчают катодный процесс, а анодный затрудняют. Стационарный потенциал сдвигается в положительную сторону (рис. 1, кривые *2*, *3* и *4*).

В кислых растворах в присутствии добавок нитрофенолов указанных явлений не наблюдается.

ВЛИЯНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ

Тиомочевина является стимулятором растворения железа и стали в соляной и серной кислотах [1], [5]. По отношению к растворению алюминия в кислых и щелочных растворах тиомочевина стимулирующим действием не обладает. Объемные и весовые измерения показывают, что тиомочевина значительно замедляет скорость растворения алюминия в соляной кислоте. Замедляющее действие растет с увеличением концентрации тиомочевины, что видно из табл. 5.

Таблица 5

Растворение алюминия в соляной кислоте с добавками тиомочевины

Система	Концентр. тиомочевины в моль/л	Средняя скорость раств. в г/см² час	$z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100\%$*
Al — 1,6 *N* HCl при 16°C	0	0,0211	—
	0,0005	0,00369	82,55
	0,001	0,00345	83,66
	0,01	0,00248	88,25
	0,1	0,00083	96,00

* z — процент защитного действия, ρ_0 — скорость растворения металла в кислоте, ρ — то же при добавке ингибитора.

Скорость растворения алюминия в щелочных растворах в присутствии добавок тиомочевины понижается незначительно. Поляризационные исследования показали, что характер действия тиомочевины на отдельные электродные процессы растворения алюминия в кислой и щелочной среде одинаков (рис. 3 и 4).

Стационарный потенциал в обоих случаях сдвигается в отрицательную сторону. Сдвиг стационарного потенциала в отрицатель-

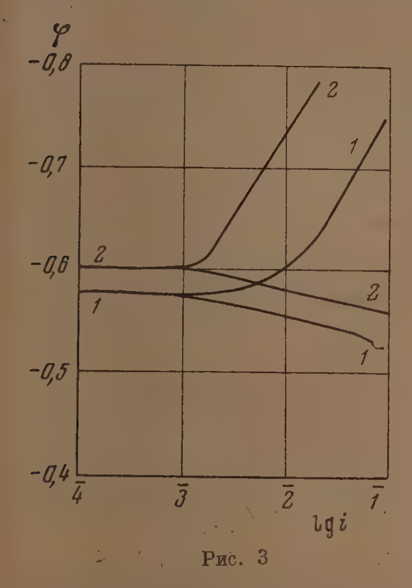


Рис. 3

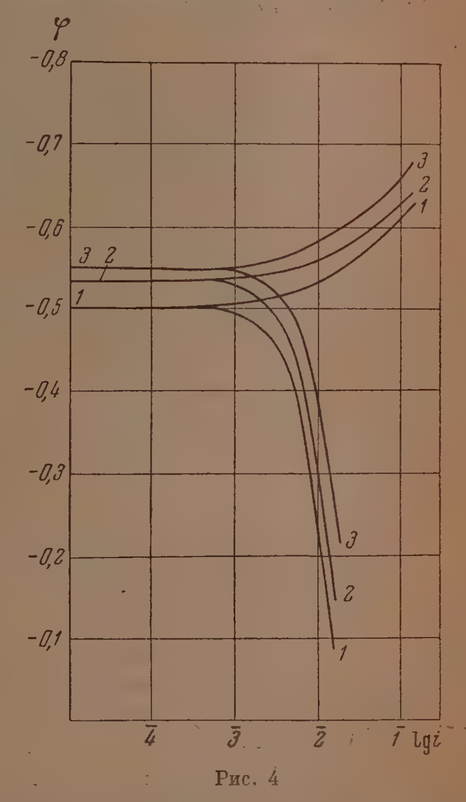


Рис. 4

Рис. 3. Поляризационные кривые алюминия в щелочных растворах тиомочевины. *1* — 0,66 *N* KOH; *2* — 0,66 *N* KOH + 0,001 *M* $SC(NH_2)_2$; *3* — 0,66 *N* KOH + + 0,1 *M* $SC(NH_2)_2$

Рис. 4. Поляризационные кривые алюминия в кислотном растворе тиомочевины. *1* — 1,2 *N* HCl; *2* — 1,2 *N* HCl + 0,025 *M* $SC(NH_2)_2$

ную сторону при общем торможении процесса растворения алюминия в соляной кислоте указыват на то, что тиомочевина действует главным образом на катодный процесс.

Различное действие тиомочевины на скорость растворения железа и алюминия в соляной кислоте объясняется неодинаковым влиянием продуктов распада тиомочевины. В кислых растворах тиомочевина частично распадается, выделяя H_2S. Сероводород на скорость растворения алюминия ускоряющего действия не оказывает [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в экспериментальной части результатов видно, что одно и то же вещество действует на скорость растворения металла различно в зависимости от природы коррозионной среды. Это различие можно объяснить, исходя из рассмотрения химического строения молекул соединения в разных условиях.

В щелочной среде нитрофенол имеет ненасыщенный характер (б):

$$\mathrm{HO{-}C_6H_4{-}\overset{+}{N}(=O)(-\bar{O})}\ \text{(OH}\cdots\text{O)}\quad (а) \rightleftarrows \quad \mathrm{O{=}C_6H_4{=}\overset{+}{N}(-OH)(-\bar{O})}\quad (б)$$

По литературным данным [7] в такой молекуле двойная связь в боковой цепи и шестичленное кольцо расположены в разных плоскостях, а заместители у азота — в одной плоскости с кольцом. Молекула нитросоединения адсорбируется на металле благодаря наличию положительно заряженного азота. Затруднение анодного процесса, на которое указывает рост анодной поляризации в присутствии добавок нитрофенолов, объясняется наличием вблизи поверхности положительно заряженного центра.

Облегчение катодного процесса, на которое указывают поляризационные кривые, обуславливается ненасыщенностью соединения, которое способно гидрироваться, причем изменяется ход катодного процесса. Это подтверждается снижением количеств выделяемого водорода в присутствии добавок нитрофенолов в щелочной среде, наблюдающимся наряду с увеличением скорости растворения алюминия.

В кислой среде молекула нитрофенола плоская [7]. Здесь вблизи поверхности помимо положительно заряженного азота имеется и отрицательно заряженный кислород. Молекула имеет ароматический характер (а), поэтому указанных выше явлений не наблюдается.

Различное действие добавок тиомочевины на скорость растворения алюминия в кислой и щелочной среде, повидимому, объясняется также различным химическим строением молекулы в рассматриваемых условиях. Тиомочевина на поверхности металла адсорбируется посредством отрицательно заряженной серы, так как испробованная нами мочевина никакого действия на скорость растворения алюминия не оказывает.

Из литературных данных известно [8], что тиомочевина может существовать в форме внутренней соли изоформы; иминогруппа в кислой среде может присоединить молекулу соляной кислоты, причем в молекуле тиомочевины образуются два положительно заряженных центра и один — отрицательный:

$$\mathrm{S{=}C(NH_2)_2 \rightleftarrows \left[HN{=}C(-SH)(-NH_2)\right] \rightleftarrows HN{=}C(-\bar{S})(-\overset{+}{N}H_3)},\qquad \mathrm{HN{=}C(-\bar{S})(-\overset{+}{N}H_3) \xrightarrow{+\,HCl} \left[\overset{+}{N}H_2{=}C(-S)(-\overset{+}{N}H_3)\right]\overline{Cl}}$$

В щелочной же среде в молекуле тиомочевины возможно присутствие только одного положительно заряженного центра.

Характер действия тиомочевины на отдельные электродные процессы в кислой и щелочной среде аналогичен. Более сильное ингибиторное действие тиомочевины по отношению к алюминию в кислой среде, связанное с торможением катодного процесса, можно объяснить присутствием в молекуле тиомочевины второго положительно заряженного центра.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что нитрофенолы повышают скорость растворения алюминия в соляной кислоте и в растворах щелочи. Ускоряющее действие нитрофенолов возрастает с увеличением их концентрации, хотя количество выделяемого водорода при этом падает в случае растворения алюминия в щелочных растворах; при растворении алюминия в кислой среде количество выделяемого водорода соответствует потерям в весе.

2. Тиомочевина замедляет растворение алюминия в соляной кислоте. Замедляющее действие тиомочевины возрастает с увеличением ее концентрации. На скорость растворения алюминия в растворах щелочи тиомочевина действует слабо.

3. Характер действия добавок в указанных средах может быть объяснен из современных электрохимических представлений, исходя из химического строения молекул соединения.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
14.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947.
2. Ю. П. Аронсон, В. М. Иоффе, Коррозия и борьба с ней, 6, 3, 1940.
3. С. Д. Бесков, С. А. Балезин, Уч. зап. МГПИ, 44, 3, 1947.
4. И. Е. Титова, Диссертация, Уральский госуниверситет, 1951.
5. С. А. Балезин и С. К. Новиков, Уч. зап. МГПИ, 44, 62, 1947.
6. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941, стр. 149.
7. А. И. Киприанов и И. Н. Жмурова, Успехи химии, 22, 1248, 1953.
8. В. Шленк и Э. Бергман, Органическая химия, ОНТИ, т. I, 695, 1936.

СТРУКТУРА СТЕКЛА И ПРОЧНОСТЬ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН

Г. М. Бартенев и А. Н. Бовкуненко

Предположения о наличии в структуре силикатных стекол кремний-кислородных молекулярных слоев и цепочек неоднократно [1—5] высказывались.

Применение теории теплоемкости цепных и слоистых структур В. В. Тарасова к силикатам подтвердило эту точку зрения [1,6]. Исходя из общих представлений о наличии цепных и слоистых структур, можно объяснить многие физические свойства стекол (теплоемкость при низких температурах, прочность стеклянных волокон, влияние термической обработки на их прочность и др.)

Гриффит [7] объяснял повышенную прочность стеклянных нитей ориентацией молекул на поверхности нити при ее вытягивании. Предположение Гриффита было отвергнуто в связи с обнаруженной независимостью модуля Юнга от диаметра нити [8,9] и прочности от термической обработки [10]. Имеются и другие работы [11—13], опровергающие наличие ориентированной структуры в стеклянных волокнах. Согласно статистической теории, предложенной А. П. Александровым и С. Н. Журковым [8, 10], упрочнение нитей объясняется уменьшением вероятности встречи опасных дефектов с уменьшением диаметра. Согласно другой теории, предложенной Т. А. Конторовой, упрочнение объясняется ориентацией дефектов (микротрещин) вдоль оси нити при вытягивании стекла [14, 15].

Ни одна из теорий не является общепризнанной. Больше того, в последнее время вновь выдвигаются предположения о наличии ориентации цепочек вдоль оси стеклянного волокна [6, 16].

Ниже приводятся данные, показывающие, что упрочнение тонких нитей (стеклянных волокон) объясняется наличием цепных и слоистых структур в силикатных стеклах и ориентацией их в процессе вытягивания стеклянного волокна.

На рис. 1 приведены зависимости прочности нитей из бесщелочного стекла (полученных вытягиванием из фильер) от $\sqrt{\alpha} = D/d$, где D — диаметр фильера, d — диаметр вытянутой нити и α — степень вытягивания, равная v/v_0, где v — скорость вытягивания, v_0— скорость истечения стекломассы через фильер [15]. Кривая, выражающая зависимость прочности от $\sqrt{\alpha}$, состоит из двух линейных участков с различным наклоном*. Наличие двух линейных участков приводит к выводу о существовании двух механизмов в упрочнении стеклянных нитей**.

Первый линейный участок кривой лежит в области толстых нитей или малых степеней вытягивания, второй — в области тонких нитей или больших степеней вытягивания. Вторую область мы будем называть по причине, указанной ниже, областью стеклянного волокна.

---

* В других координатах, например, $P - \alpha$ линейные участки не наблюдаются. Этим обстоятельством объясняется выбор координат, приведенных на рис. 1.

** Существование двух линейных участков не является случайным и воспроизводится на многих стеклах, исследованных ранее А. Ф. Заком.

На рис. 2 приведены зависимости прочности нитей различных диаметров от глубины стравленного слоя, поясняющие способ определения объемной прочности. После удаления поверхностного слоя толщиной в несколько микрон прочность не зависит от диаметра как для толстых, так и для тонких нитей. Эту прочность в дальнейшем будем называть

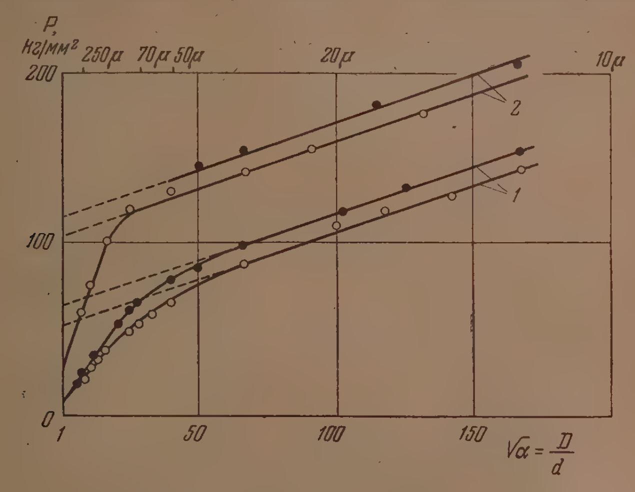


Рис. 1. Зависимость прочности нитей из бесщелочного стекла, вытянутых при температуре стекломассы: ○ — 1180° С; ● — 1240° С; из фильер от $\sqrt{\alpha}$ — степени вытягивания. *1* — необработанные нити (поверхностная прочность); *2* — нити, обработанные плавиковой кислотой (объемная прочность). Температура испытания на прочность 20° С, скорость нагружения постоянная, равная 0,25 кг/мин. Прочность определялась как среднее из 30—50 образцов

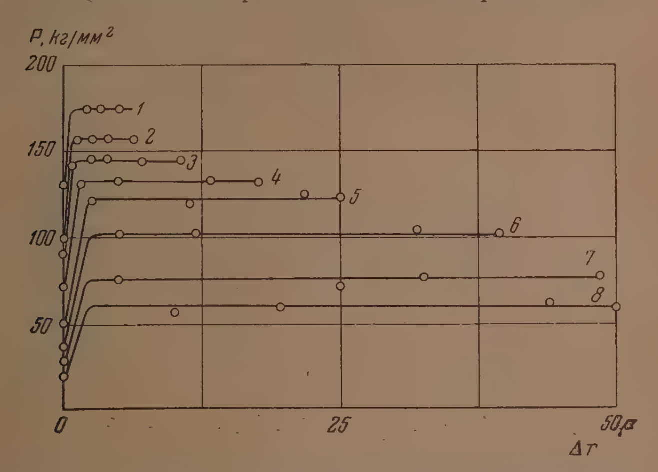


Рис. 2. Зависимость прочности (P) нитей из бесщелочного стекла от глубины стравленного слоя Δr. Диаметры нитей до травления: *1*—15; *2*—22; *3* — 30; *4* — 50; *5* — 80; *6* — 120; *7* — 180; *8* — 250 μ

объемной прочностью нити. Из независимости объемной прочности от диаметра нити (при условии $\alpha = \text{const}$) вытекает, что статистическая теория не может объяснить упрочнение стеклянных нитей. Это значит, что характер распределения дефектов по объему не зависит от диаметра

нити. Таким образом, кривая распределения прочности с увеличением степени вытягивания, перемещаясь по шкале прочностей, должна характеризоваться постоянным коэффициентом вариации. Этот вывод находится в согласии с экспериментальными данными: коэффициент вариации для объемной прочности равен 25% и не зависит от диаметра нити в пределах от 15 до 200 μ.

Из приведенных данных следует, что объемная прочность зависит только от степени вытягивания (или начального диаметра) и температуры стекломассы, но не зависит от поперечного размера нити. Этот вывод относится и к поверхностной прочности, которая зависит от степени вытягивания: нити, вытянутые из фильер с различными диаметрами, имели при одинаковой степени вытягивания одну и ту же прочность, но различные толщины. Кажущаяся зависимость прочности от толщины нити объясняется тем, что диаметр вытянутой нити при заданном диаметре фильера зависит только от степени вытягивания. Зависимость объемной прочности нитей от степени вытягивания можно объяснить только ориентационными эффектами. При вытягивании нити из вязкой стекломассы возможна как ориентация неоднородностей, значительно превышающих атомные размеры, так и ориентация структурных элементов. Ориентация и вытягивание неоднородностей стекломассы, как более крупных образований по сравнению с молекулярными, происходит быстрее, чем структурная ориентация. С увеличением степени вытягивания может быть достигнута практически полная ориентация неоднородностей.

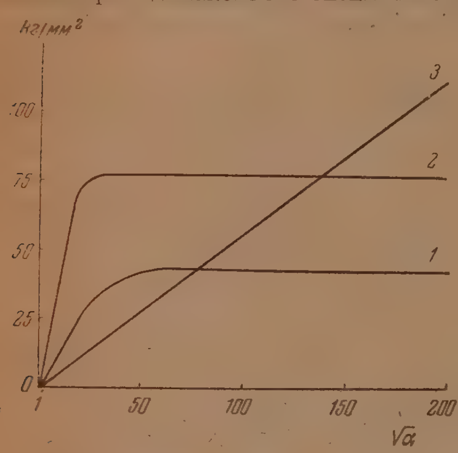


Рис. 3. Упрочнение нитей, полученных из бесщелочного стекла при температуре стекломассы 1180° С, в зависимости от степени вытягивания: *1* — P_0 для поверхности, *2* — P_1 для объема, *3* — P_2 для поверхности и объема

Переходная область на рис. 1 от одной линейной зависимости к другой соответствует приближению к полной вытяжке и ориентации неоднородностей вдоль оси нити. Упрочнение, обусловленное вытягиванием неоднородностей, после достижения некоторой степени вытягивания достигнет максимального значения и в дальнейшем практически изменяться не будет (кривые *1* и *2* на рис. 3). При больших степенях вытягивания упрочнение может происходить только вследствие структурной ориентации.

Упрочнение вследствие структурной ориентации происходит при всех степенях вытягивания, но медленнее, чем за счет ориентации неоднородностей (наклоны линейных участков резко различны). Таким образом прочность объемная или поверхностная равна

$$P = P_0 + P_1 + P_2,$$

где P_0 — прочность массивного стекла с $d = 2$ мм (поверхностная 7 кг/мм², объемная 28 кг/мм²), P_1 — упрочнение вследствие ориентации и вытяжки неоднородностей (а для поверхности, как будет показано, также и вследствие других причин), P_2 — упрочнение вследствие структурной ориентации. Сумма указанных выше значений P_0 и P_1, P_2, изобра-

женных на рис. 3, дает соответствующие зависимости для объемной и поверхностной прочности на рис. 1.

Из рис. 1 и 3 следует, что упрочнение P_2 за счет структурной ориентации для объема и поверхности одинаково и не зависит от температуры стекломассы. Независимость P_2 от температуры стекломассы указывает на то, что процесс структурной ориентации не зависит от величины вязкости стекломассы и, следовательно, происходит в процессе формования нити всегда в одной и той же температурной области «луковицы». Структурная ориентация происходит, повидимому, в области стеклования, температурные границы которой не зависят от температуры стекломассы, и где частицы стекла еще достаточно подвижны и напряжение при формовании нити достигает наибольшего значения.

Упрочнение P_1, напротив, зависит от температуры стекломассы, что объясняется, повидимому, возрастанием структурной однородности вязкого стекла при высоких температурах. Зависимость прочности нитей от температуры стекломассы обратима. Повышение температуры стекломассы от 1180 до 1240° С, длительный прогрев и затем охлаждение ее до первоначальной температуры не влияют на прочность нитей.

Развитые здесь представления о механизме упрочнения вытянутых стеклянных нитей позволяют выделить область стеклянных волокон и область тянутых стеклянных палочек. Как известно, органические, в том числе и полимерные, волокна характеризуются молекулярной анизотропией — преимущественной ориентацией цепей вдоль оси волокна. Для толстых стеклянных нитей структурная ориентация мала и практически не влияет на прочность. Поэтому они не могут считаться волокнами. Повышение прочности в этом случае происходит, главным образом, вследствие ориентации неоднородностей и других причин. Начиная с 50 μ с уменьшением диаметра нити или увеличением степени вытягивания, упрочнение происходит только за счет структурной ориентации. Поэтому нити с диаметром меньше 50 μ можно считать стеклянными волокнами.

Рассмотрим отличия в упрочнении объема и поверхности нити. Из рис. 1 и 3 и других опытных данных следует, что: 1) P_1 достигает предельного значения на поверхности при больших вытягиваниях, чем в объеме; 2) разброс данных испытаний для необработанных нитей* больше, чем для обработанных плавиковой кислотой**; 3) коэффициент упрочнения $\varkappa = P_1/P_0$ больше для поверхности нити, что приводит к заключению, что относительная потеря прочности при переходе к массивному стеклу больше для поверхности, нежели для объема нити. Эти факты указывают на то, что на поверхности толстых нитей возникают добавочные дефекты (субмикроскопические и микроскопические поверхностные трещины и др.), степень опасности которых зависит от толщины и условий охлаждения. Поэтому поверхностная прочность толстых нитей частично может зависеть от поперечных размеров.

Предложенная теоретическая схема объясняет также другие экспериментальные факты. Например, падение прочности стеклянных волокон при термической обработке [13, 17, 18] можно объяснить дезориентацией структуры под действием теплового движения. Снижение этого эффекта для толстых нитей по сравнению с тонкими объясняется уменьшением степени структурной ориентации с уменьшением степени вытягивания. Наблюдаемое при термической обработке стекловолокон увеличение плотности скорее должно приводить к повышению, чем к падению прочности, и поэтому не объясняет наблюдаемого эффекта.

---

* Коэффициент вариации 35—40%.

** Коэффициент вариации 25%.

ВЫВОДЫ

1. Упрочнение тянутых стеклянных нитей объясняется двумя основными механизмами: в области толстых нитей — ориентацией неоднородностей; в области тонких нитей (стеклянных волокон) — структурной ориентацией или ориентацией сильных связей.

2. Объемная прочность нитей не зависит, а поверхностная лишь частично зависит от масштабного фактора (диаметра нити). Прочность стеклянных нитей зависит, главным образом, от степени вытягивания и температуры стекломассы.

3. Двум механизмам упрочнения соответствуют две зависимости прочности от степени вытягивания: первая — в области толстых нитей с диаметром больше 50 μ, вторая — в области тонких нитей (стеклянных волокон). Прочность стеклянных волокон подчиняется формуле: $P = A + B\sqrt{\alpha}$, где α — степень вытягивания; A и B — постоянные, не зависящие от уровня стекломассы, диаметра фильера, скорости вытягивания, а постоянная B, кроме того, не зависит от температуры стекломассы.

Всесоюзный
научно-исследовательский
институт стекла
Москва

Поступила
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, **24**, 111, 1950; **27**, 1430, 1953.
2. В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая, ДАН, 87, 1019, 1953.
3. R. B. Sosman, Journ. Franklin Inst., **194**, 741, 1922.
4. A. F. Prebus, a. J. W. Michener, Phys. Rev., 87, 201, 1952.
5. Stevels, Verres et refractaires, **7**, 91, 1953.
6. В. В. Тарасов, Стекло и керамика, **2**, 6, 1954.
7. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., (A), **221**, 163, 1921.
8. А. П. Александров и С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва, Гостехтеоретиздат, М., 1933.
9. А. Ф. Зак и Ю. П. Манько, Научно-технический бюллетень ВНИИСВ, № 1, 1952.
10. С. Н. Журков, Журн. техн. физ., **4**, 1640, 1934.
11. W. Otto, F. Preston, Journ. Soc. Glass Techn., **34**, 63, 1950.
12. R. Brannan, Journ. Amer. Ceram. Soc., **36**, 230, 1953.
13. А. Ф. Зак и Ю. П. Манько, Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, Гизлегпром, **4**, 13, 1953.
14. Т. А. Конторова, Журн. техн. физ., **15**, 436, 1945.
15. Г. М. Бартенев, Журн. техн. физ., **21**, 589, 1951.
16. J. Murgatroyd, Journ. Soc. Glass Techn., **32**, 291, 1948.
17. М. С. Асланова и С. З. Эдельштейн, Научно-исследовательские труды ВНИИСВ, Гизлегпром, **2**, 37, 1952.
18. J. Murgatroyd. Journ. Soc. Glass Techn., **28**, 388, 1944.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ ПИПЕРИДИН — АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО

Н. А. Трифонов, К. И. Самарина и В. Ф. Усть-Качкинцев

В 1952 г. исполнилось сто лет со времени открытия Н. Н. Зининым [1] реакции образования замещенных тиомочевины при взаимодействии первичных и вторичных аминов с горчичными маслами. Двойные системы, образованные ароматическими аминами и горчичными маслами, изучение которых было предпринято Н. С. Курнаковым и его учениками, стали классическим примером систем, получивших название рациональных. Еще в 1924 г. Н. С. Курнаков рекомендовал одному из нас заняться изучением проводимости двойных жидких систем, и прежде всего рациональных, с целью выяснения возможности применения этого свойства в физико-химическом анализе. Отражением этого явились работы, выполненные под руководством одного из нас—С. И. Червовым [2], Н. К. Воскресенской [3], К. И. Самариной, В. Ф. Усть-Качкинцевым [4], и последовавшие за ними исследования других авторов, посвященные изучению электропроводности рациональных и близких к ним систем [5].

Данные К. И. Самариной по электропроводности ряда систем, в том числе для системы пиперидин — аллиловое горчичное масло, не были опубликованы отдельно, а лишь кратко изложены в обзорной статье [6]. Материалы по электропроводности указанной системы вызвали интерес, и в виде сводного графика свойств системы цитируются не только в отдельных статьях, но и в монографиях [7]. Это находит вполне естественное объяснение, так как система пиперидин — аллиловое горчичное масло, исследованная впервые Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужиным [8] по внутреннему трению, была одной из тех, которые послужили для установления фундаментального в физико-химическом анализе учения о сингулярной точке химических диаграмм. В последнее время система пиперидин — аллиловое горчичное масло вновь привлекла к себе внимание [9].

В связи с изложенным мы сочли полезным обработать и опубликовать измерения К. И. Самариной в данной и последующих статьях.

Аллиловое горчичное масло сушилось продолжительным настаиванием над хлористым кальцием и медленно перегонялось в пределах 150,0—150,3° (760 мм), плотность $d_4^{24} = 1{,}0128$. Пиперидин перегнан без предварительной осушки; в работу взята фракция, кипевшая при 106,2° (778 мм), $d_4^{20} = 0{,}8628$. Смешение компонентов производилось в закрытом стеклянном двухколенном сосуде при охлаждении ледяной водой. Вязкие желтоватые смеси выдерживались в течение недели для завершения реакции, причем они приобретали красноватый оттенок.

Измерения электропроводности произведены при температурах 0,25 и 50°. Ввиду очень низкой электропроводности чистых компонентов их проводимость условно принята за нуль. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, диаграмма электропроводности является весьма типичной. Каждая изотерма состоит из двух ветвей, пересекающихся в точке с эквимолекулярным отношением компонентов и образующих сингулярный минимум, расположенный между двумя плоскими максимумами. Максимум, расположенный со стороны пиперидина, заметно смещается с изменением температуры, второй (большой) практически не меняет своего положения.

Обращает на себя внимание высокое численное значение электропроводности растворов, особенно содержащих избыток горчичного масла. Электропроводность растворов в области большого максимума соизмерима с проводимостью водных растворов сильных электролитов умеренной концентрации. Не меньшего внимания заслуживает необычайно сильное влияние температуры на электропроводность системы. С повышением температуры на один градус электропроводность растворов в средней части диаграммы возрастает в полтора-два раза. Кривая тем-

пературного коэффициента по своей форме весьма сходна с изотермами внутреннего трения системы, которые состоят из двух ветвей, выпуклых к оси состава и пересекающихся под острым углом в точке, отвечающей отношению компонентов 1 : 1, причем внутреннее трение в максимальной точке в сотни раз увеличено по сравнению с его величиной для наиболее вязкого компонента.

Таблица 1

Мол. % $CSNC_3H_5$	Приведенная электропроводность	Мол. % $CSNC_3H_5$	Приведенная электропроводность
0	—	52	169,4
10	4,1	55	157,3
25	39,2	60	130,1
		75	48,8
40	85,4		
45	142,8	90	16,3
48	157,7	100	—
50	199,1		

Весьма естественным является предположение, что минимум электропроводности генетически связан с максимумом внутреннего трения. Для того чтобы до известной степени исключить влияние вязкости, была вычислена «приведенная» электропроводность системы путем умножения значений электропроводности растворов на величины их внутреннего трения. Вычисления произведены для температуры 25°. При вычислении использованы величины удельной электропроводности с учетом погрешностей измерения, с этой целью изотерма проводимости была сглажена путем графической интерполяции. Коэффициенты внутреннего трения заимствованы из работы Н. С. Курнакова [8]. Результаты вычисления приведены в табл. 1. Как можно видеть, «приведенная» электропроводность непрерывно растет со стороны каждого из компонентов, достигая максимального значения в эквимолекулярной точке. Такие же результаты получены Н. К. Воскресенской [3] для систем, образованных аллиловым горчичным маслом с метил- и этиланилином. Если стоять на точке зрения законности примененного приема, то приходится признать, что аллилпиперидилтиомочевина, образующаяся при взаимодействии компонентов, обладает значительной собственной электропроводностью, которая сильно понижается при добавлении как пиперидина, так и горчичного масла.

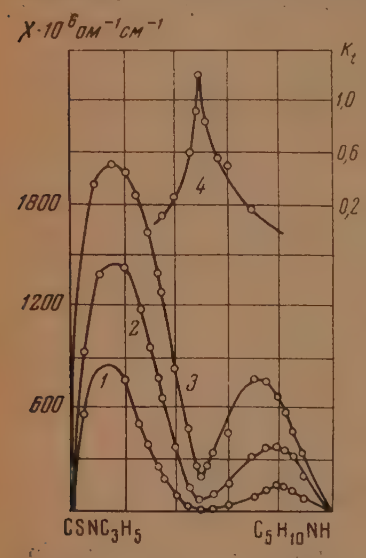


Рис. 1. *1* — изотерма электропроводности при 0°; *2* — при 25°; *3* — при 50° С; *4* — температурный коэффициент

С целью более подробного освещения поведения системы и ее особенностей была подсчитана молекулярная электропроводность растворов, причем за электролит поочередно принимались как пиперидин, так и горчичное масло. Подсчеты, выполненные для температуры 25°, произ-

ведены по формуле

$$\mu = \varkappa v = \frac{M}{10\,pd}\varkappa, \tag{1}$$

где v — разведение в литрах, M — молекулярный вес компонента, принятого за электролит, p — его весовые проценты, d — удельный вес раствора. Удельные веса растворов взяты из цитированной работы Н. С. Курнакова. Результаты вычислений представлены графически в нижней части рис. 2.

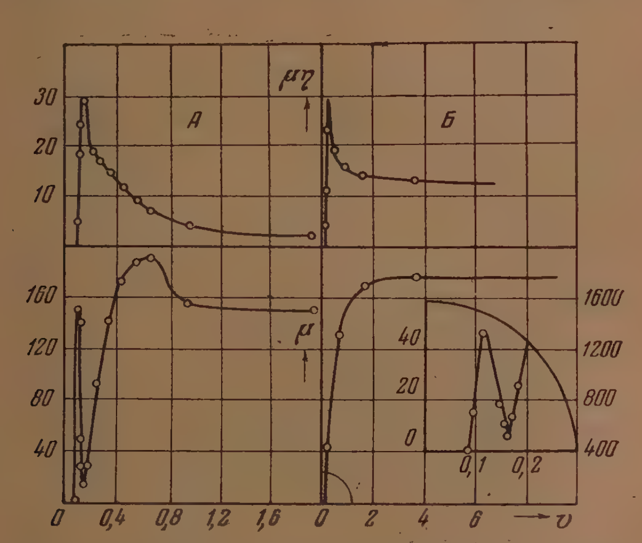


Рис. 2. Вычисленные изотермы молекулярной электропроводности для 25° С; *А* — электролит горчичное масло; *Б* — электролит пиперидин

Независимо от того, который из компонентов принят за электролит — горчичное масло (рис. 2, *А*) или пиперидин (рис. 2, *Б*), — кривая молекулярной электропроводности имеет аномальный вид. Молекулярная электропроводность с ростом разведения вначале увеличивается, затем, минуя узкий максимум и острый минимум, вновь резко возрастает (на рис. 2, *Б* этот участок кривой дан отдельно в увеличенном масштабе). Минимум, приходящийся в обоих случаях на $v = 0{,}17$ л, отвечает сингулярному минимуму на кривой удельной электропроводности. Участки кривых, восходящие из сингулярной точки, представляют ни что иное, как кривые молекулярной электропроводности замещенной тиомочевины в пиперидине (*А*) и соответственно в горчичном масле (*Б*). В этом легко убедиться, подставляя в уравнение (1) новые величины M и p, рассчитанные на аллилпиперидилтиомочевину как электролит. M и p приобретают иное численное значение, но отношение их остается прежним, ибо возросшее значение молекулярного веса вещества, принятого за электролит, влечет за собой пропорциональное увеличение его содержания в растворе.

Как видно из рисунка, молекулярная электропроводность замещенной тиомочевины по мере разбавления стремится к некоторому предельному значению, но в одном случае происходит непрерывный рост проводимости, в другом (растворитель пиперидин) — кривая обнаруживает аномальный ход. Аномальный характер молекулярной проводимости в пиперидине можно было предвидеть заранее, исходя из того,

что изотермы удельной электропроводности в области растворов с высоким содержанием пиперидина отчетливо выпуклы к оси состава (рис. 1).

Таким образом, из рассмотрения «приведенной» электропроводности и анализа кривых молекулярной проводимости можно сделать вывод, что электролитом в рассматриваемой системе является аллилпиперидилтиомочевина, поведение которой в горчичном масле и амине существенно отличается благодаря значительному различию диэлектрической постоянной этих растворителей. Однако совокупность сведений о строении и свойствах тиомочевины делает такое заключение мало убедительным как в отношении данной системы, так и других аналогичных объектов. К этому следует добавить, что если при вычислении молекулярной электропроводности оперировать «приведенной» проводимостью, то молекулярная электропроводность замещенной тиомочевины в обоих случаях приобретает аномальный вид (верхняя часть рис. 2).

В связи с этим несомненный интерес представляет недавно опубликованная работа С. П. Мискиджьяна и Ф. Н. Козленко [9]. Путем изучения продуктов электролиза взаимных растворов пиперидина и аллилового горчичного масла и прямыми аналитическими исследованиями смесей они убедительно показали, что в этих растворах образуются роданид-ионы. Возникновение роданидов, по мнению авторов, происходит за счет изомеризации горчичного масла в роданистый эфир, который подобно галоидалкилам реагирует с амином по типу кислотноосновного взаимодействия с образованием соли замещенного аммония. Присутствие этих солей и обуславливает высокую проводимость растворов.

Подобное объяснение несомненно является правильным. Однако авторы заходят в своих выводах слишком далеко — они вообще отрицают возможность образования замещенной тиомочевины в системе, не приводя в пользу высказанного соображения никаких аргументов, хотя такой вывод находится в явном противоречии с некоторыми известными фактами. Например, хорошо известно, что горчичные масла с первичными и вторичными аминами реагируют весьма энергично с большим выделением тепла. Измерение физических свойств смесей уже через небольшой отрезок времени после приготовления дает устойчивые, воспроизводимые результаты, и только электропроводность растворов, незначительная вначале, нарастает в течение длительного времени.

Изложенная точка зрения С. П. Мискиджьяна и Ф. Н. Козленко могла бы быть признана справедливой только применительно к системам, образованным горчичными маслами и третичными аминами. Эти вещества не взаимодействуют между собой, и изотермы свойств смесей почти не обнаруживают отклонения от аддитивности. Вместе с тем растворы обладают заметной электропроводностью, которая, постепенно увеличиваясь, достигает высоких значений. В системах с первичными и вторичными аминами образование тиомочевины не подлежит сомнению. Что же касается образования солей, то их накопление может идти не только за счет изомеризации горчичных масел, но и за счет изомеризации первоначально возникающих тиомочевин. Наконец, следует иметь в виду, что тиомочевине свойственны реакции, отвечающие структуре изотиомочевины. Это находит выражение, например, в способности тиомочевины давать продукты присоединения с галоидалкилами. Отсюда вытекают дополнительные условия для образования роданидов в результате взаимодействия тиомочевин с избытком горчичного масла; способность тиомочевин давать сольваты с горчичными маслами находит прямое подтверждение [10].

В конечном счете электропроводность в различных концентрационных участках системы определяется совокупностью ряда факторов: диэлектрической постоянной, коэффициентом вязкости, скоростью изомеризации горчичного масла и тиомочевины и состоянием равновесия, если оно вообще наступает.

Во всяком случае, смеси аминов с горчичными маслами представляют собою гораздо более сложные системы, чем это принято считать. Для внесения должной ясности необходимо поставить изучение скорости изомеризации и накопления роданидов в смесях различного состава, а также провести сравнительное изучение систем, образованных аминами с роданистыми и изороданистыми эфирами. Некоторые шаги в данном направлении нами уже предпринимаются.

ВЫВОДЫ

1. Приведены результаты измерения удельной электропроводности системы пиперидин — аллиловое горчичное масло при 25 и 50°. Подсчитана молекулярная электропроводность смесей.

2. Обсуждается вопрос о причинах возникновения электропроводности в системах, образованных аминами и горчичными маслами. Высказаны общие соображения о желательном направлении дальнейших работ.

Молотовский
государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Зинин, Bull. phys.-mathém. de l'Acad. des Sciences de St.—Petersburg, 10, 346, 1852.
2. С. И. Чербов, Тр. VI Менделеевского съезда, 20, 73, 1925; Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 3, 459, 1926; Н. А. Трифонов и С. И. Чербов, Изв. Пермского биологического научно-исслед. ин-та, 6, 247, 1928.
3. Н. К. Воскресенская, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 6, 227, 1927; Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 4, 160, 1928.
4. Н. А. Трифонов, и В. Ф. Усть-Качкинцев, Журн. физ. химии 5, 1215, 1934.
5. Н. С. Курнаков и Э. Б. Штерпина, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 467, 1936; М. А. Клочко, Изв. АН СССР, № 3, 641, 1937; О. А. Осипов и Ю. В. Федоров, Журн. общ. химии, 21, 1434, 1951; О. А. Осипов и В. Сучков, Журн. общ. химии, 22, 1132, 1952.
6. Н. А. Трифонов, Изв. Пермского биологич. научно-исслед. ин-та, 7, 343, 1931.
7. Н. С. Курнаков, Введение в физ.-хим. анализ, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1940, стр. 402; В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физ.-хим. анализа, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 530.
8. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. С-ПБ. политехн. ин-та, 28, 115, 1912.
9. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. Всесоюзн. хим. об-ва имени Д. И. Менделеева, 1, 27, 1953.
10. В. П. Шишокин, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 4, 183, 195, 1928

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ

Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени и Г. И. Браз

В течение последних лет 1,2-алкиленимины находят все большее применение для различных синтетических целей и, в частности, для получения некоторых биологически активных соединений [1]. В связи с этим изучение и сопоставление особенностей строения и физико-химических свойств 1,2-алкилениминов с другими алкилениминами представляет определенный интерес. Между тем, насколько нам известно, до настоящего времени нет сведений даже об основности 1,2-алкилениминов, а спектральные данные опубликованы лишь для этиленимина [2—4] и N-метилэтиленимина [4].

Ниже мы приводим результаты изучения спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров поглощения, а также константы основности этиленимина (I); 2-метилэтиленимина (II); 2,2-диметилэтиленимина (III); N-изопропилэтиленимина (IV); N-2-бутилэтиленимина (V) и N-циклогексилэтиленимина (VI):

I. $CH_2 - CH_2$ (NH) II. $CH_3CH - CH_2$ (NH) III. $(CH_3)_2C - CH_2$ (NH)

IV. $CH_2 - CH_2$ (N—CH_3CHCH_3) V. $CH_2 - CH_2$ (N—$CH_3CHCH_2CH_3$) VI. $CH_2 - CH_2$ (N—C_6H_{11})

Соединения (II—VI) синтезированы нами из соответствующих β-хлоралкиламинов, как это описано на примере получения этиленимина [5], либо по методу Венкера [6].

Непосредственно перед исследованием вещества подвергались дополнительной очистке путем ректификации на микроколонке. Константы соединений приведены в таблице.

Таблица 1

Вещество	Т. кип. °C/760 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D вычисл.	Константа основности $K_0 \cdot 10^{-6}$
Этиленимин	55—56	1,4130	0,8376	12,80	12,84	1,05
2-Метилэтиленимин . .	64,6—65,6	1,4119	0,8085	17,54	17,46	1,26
2,2-Диметилэтиленимин	71—72	1,4090	0,7874	22,29	22,07	1,91
N-Изопропилэтиленимин	66—67	1,3963	0,7511	27,21	27,03	0,78
N-2-Бутилэтиленимин. .	97,7—98	1,4120	0,7779	31,67	31,65	0,85
N-Циклогексилэтиленимин	165—165,5	1,4608	0,8905	38,50	38,68	1,02

Спектры комбинационного рассеяния снимались при помощи спектрографа ИСП-51. Для линий рассеяния с волновыми числами до 1500 см$^{-1}$ в качестве возбуждающей использовалась ртутная линия 4358 Å, для линий с высокими значениями волновых чисел (2900—3350 см$^{-1}$; C — H и N — H колебания) также и ртутные линии

4047 и 3650 Å. Спектры снимались для чистых веществ и их растворов в CCl_4 и гексане (5—10%-ные растворы). В спектрах растворов измерялось лишь положение линий, отвечающих N — H колебаниям.

Инфракрасные спектры поглощения в области 2,5—13 μ снимались на установке с автоматической записью спектра, собранной на основе спектрометра ИСП-14 с призмой из NaCl. Область 2,5—3,5 μ для некоторых веществ дополнительно исследовалась на инфракрасном спектрометре Хильгера D-209 с кварцевой призмой *.

Полученные значения величин Δν приведены ниже. В скобках даны визуально оцененные интенсивности по десятибальной шкале.

Таблица 2

I. Чистый: Δν 3316 (1), 3250 (2), 3062 (4), 3001 (8),
2939 (1), 2899 (1), 1480 (3), 1458 (3), 1294 (3), 1219 (10),
1162 (1), 1095 (2), 1032 (1), 862 (6), 822 (7), 792 (2)
Раствор в CCl_4 или гексане: Δν 3327

II. Чистый: Δν 3308 (1), 3255 (1), 3060 (5), 3001 (7),
2965 (6), 2929 (6), 2903 (3), 2871 (3), 1463 (4), 1415 (2),
1374 (1), 1247 (5), 1225 (4), 1137 (1), 1031 (1), 964 (5),
883 (3), 828 (5), 759 (7), 413 (2), 378 (2)
Раствор в CCl_4: Δν 3321

III. Чистый: Δν 3303 (1), 3243 (1), 3057 (3), 2992 (6), 2959 (5),
2929 (6), 2897 (5), 1469 (3), 1442 (3), 1388 (2), 1342 (8),
1286 (1), 1241 (1), 1135 (1), 1085 (0), 1046 (1), 962 (0),
911 (4), 894 (6), 812 (4), 682 (9), 627 (0), 413 (1), 364 (4)
Раствор в CCl_4: Δν 3306

IV. Чистый: Δν 3050 (6), 2976 (8), 2927 (5), 2879 (3), 2827 (3), 1456 (5),
1396 (0), 1339 (1), 1271 (5), 1191 (2), 1133 (1), 1090 (2),
977 (0), 883 (5), 868 (4), 822 (0), 718 (5), 496 (5), 436 (0),
353 (2), 323 (2)

V. Чистый: Δν 3053 (4), 2980 (6), 2932 (5), 2880 (4), 2823 (0),
1453 (7), 1351 (1), 1302 (0), 1264 (7), 1186 (3), 1128 (0),
1087 (2), 1034 (2), 993 (0), 945 (3), 868 (7),
852 (7), 826 (0), 789 (1), 741 (3), 701 (1), 575 (1), 532 (2),
497 (2), 472 (4), 419 (1), 334 (1), 289 (0), 276 (0)

VI. Чистый: Δν 3049 (6), 2984 (6), 2933 (7), 2895 (4), 2856 (8), 2801 (0),
1471 (0), 1448 (7), 1353 (2), 1310 (0), 1268 (6), 1246 (2),
1199 (0), 1177 (4), 1141 (1), 1115 (1), 1080 (3), 1053 (2), 1033 (5),
979 (3), 864 (5), 838 (4), 812 (6), 764 (6), 710 (0), 620 (0),
570 (0), 533 (1), 486 (4), 471 (4), 409 (1), 353 (2), 329 (0),
284 (2)

Данные по спектрам поглощения в инфракрасной области представлены на рис. 1 и 2, где на оси абсцисс отложены длины волн в микронах (и частоты в $см^{-1}$), на оси ординат — пропускаемость в процентах.

При кратком рассмотрении полученных спектральных данных можно отметить следующее. Характерные для этиленимина интенсивные линии в спектрах комбинационного рассеяния и полосы в инфракрасных спектрах поглощения в области 1220 и 862 $см^{-1}$ [ν(*s*) и ν (*as*) трехчленного цикла] резко изменяются по интенсивности и смещаются по положению при замещении атомов водорода при C или N на алкильные группы. Таким образом имеет место сильное взаимодействие колебаний внешних связей C — C или C — N с колебаниями кольца, и кольцевые частоты трехчленного цикла не являются характеристическими.

---

* Выражаем признательность Н. А. Словоохотовой за предоставление возможности провести измерения на спектрометре Хильгера.

Напряжение, имеющееся в трехчленном цикле и проявляющееся в легкости его размыкания, приводит к заметному изменению частот колебаний, внешних по отношению к кольцу связей. В литературе отмечалось [7], что повышение частот колебаний внешних связей в соединениях с напряженными циклами можно относить главным образом за счет увеличения силовой постоянной этих связей. Следует отметить, что другой весьма существенной причиной смещения частот должна являться деформация валентных углов в напряженном цикле. Вопрос о том, какой из факторов является преобладающим, пока недостаточно ясен.

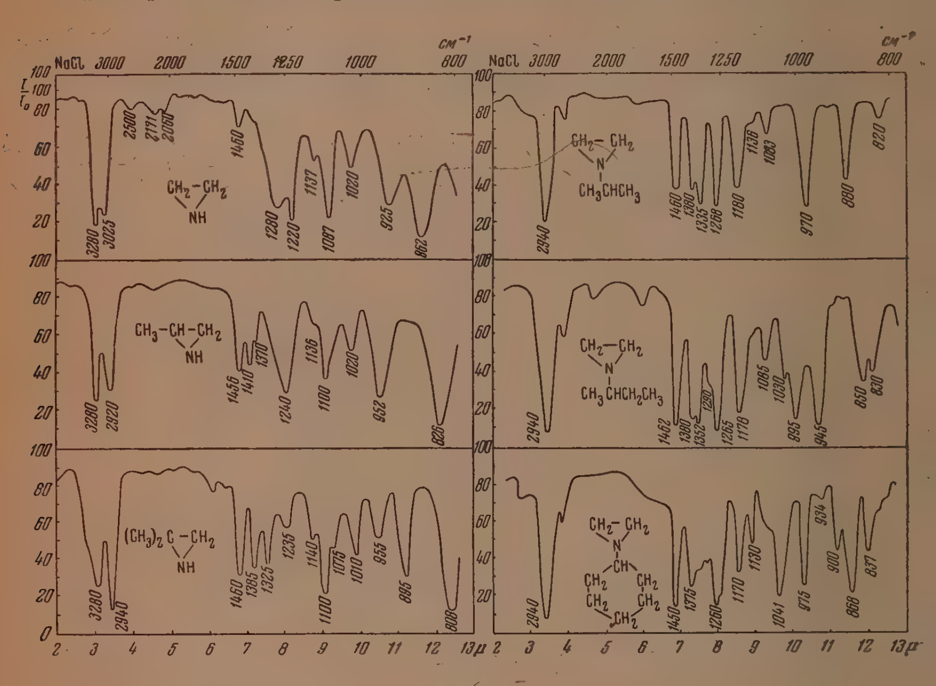


Рис. 1

В исследованных нами соединениях напряжение в трехчленном цикле проявляется для связей C — H в виде наличия в спектрах частот ~3000 и ~3060 см$^{-1}$, т. е. частот, значительно повышенных по сравнению с наблюдаемыми в алифатических соединениях (2800—2980 см$^{-1}$).

Иные закономерности наблюдаются для частот, отвечающих связям N — H. Прежде всего в спектрах комбинационного рассеяния соединений I, II и III в области колебаний N — H содержится не по одной, а по две линии: ~3250 и ~3310 см$^{-1}$. Как уже отмечалось в работе [3], появление второй линии в этой области несомненно связано с межмолекулярным взаимодействием за счет водородных связей N — H...N. Это подтверждается и большой шириной указанных полос в инфракрасных спектрах изучаемых соединений (рис. 2), благодаря чему не достигается разрешение этих полос, хотя прибор обладает в этой области достаточно высокой разрешающей способностью (рис. 2, разрешение полос C — H). В спектрах комбинационного рассеяния жидкостей рассматриваемые линии также имеют диффузный характер.

В спектрах разбавленных растворов веществ I, II и III в CCl_4 или в гексане линия с более низкой частотой (~3250 см$^{-1}$) исчезает и остается лишь более высокочастотная, причем значение частоты ее повышается на ~ 10 см$^{-1}$.

Следовательно, линии с низкой частотой (~3250 см$^{-1}$) в спектрах чистого вещества относятся к N — H связям, участвующим во взаимодействии типа N — H...N, а линии с высокой частотой (3316—3303 см$^{-1}$) — к свободным связям N — H, но находящимся в силовом поле соседних молекул. Значение, полученное для высокочастотной линии в разбавленных растворах, следует считать частотой N — H связи в рассматриваемых соединениях, не возмущенной водородными связями.

Правильность такого отнесения подтверждается спектрами веществ в парообразном состоянии. Так, для этиленимина в инфракрасном спектре паров в области высоких частот содержится лишь одна полоса 3345 см$^{-1}$, которая отвечает свободным связям N — H. Это значение весьма близко к значению частоты N — H в растворах (3327 см$^{-1}$); небольшое повышение частоты, наблюдаемое в парах, связано с дальнейшим ослаблением влияния поля соседних молекул при переходе от растворов к парообразному состоянию.

При этом обращает на себя внимание факт сравнительно низкого значения частот N — H в исследованных трехчленных циклах по сравнению с частотами N — H в заведомо не напряженных, не циклических молекулах. Так, для диметиламина (спектр снят в аналогичных условиях, раствор в гексане) $\nu_{N-H} = 3360$ см$^{-1}$, в то время как для веществ I, II и III $\nu_{N-H} = 3327$, 3321 и 3306 см$^{-1}$ соответственно.

Таким образом напряжение в цикле сказывается на внешних связях C — H и N — H по-разному, вызывая в первом случае повышение частоты, во втором случае — ее понижение.

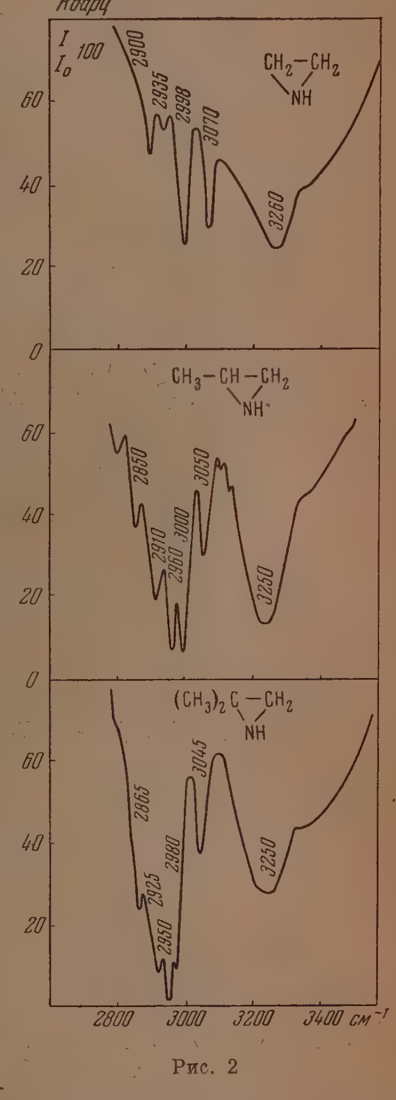


Рис. 2

Это наблюдение интересно сопоставить с весьма низкими значениями констант основности, найденными для этиленимина и его замещенных и приведенными в табл. 1.

Константы основности K_0 определялись по методу нахождения pH водного раствора исследованных 1,2-алкилениминов в точке полуэквивалентности. Для этих определений использовался pH-метр со стеклянным электродом. Растворы оснований оттировывались 0,1 *N* H_2SO_4 при непрерывном измерении pH. Значение 14—pH в точке полуэквивалентности принималось равным lg K_0.

Константы основности для всех исследованных 1,2-алкилениминов имеют порядок 10^{-6}—10^{-7}, в то время как для ненапряженных ациклических вторичных аминов — 10^{-3}—10^{-4} ($5{,}2 \cdot 10^{-4}$ для диметиламина, $9{,}6 \cdot 10^{-4}$ для диэтиламина). Оба эти факта — снижение частоты N — H и значительное уменьшение основных свойств,— повидимому, могут быть свя-

заны с повышением полярности связи N — H при увеличении кольцевого напряжения. Сопоставление многочисленных данных показывает, что повышение полярности связи приводит к понижению характеристической частоты этой связи в колебательных спектрах. С другой стороны, полярность такой связи, как N — H, тесно связана с проявлением основных или кислых свойств соединения (способность присоединять или отдавать протон).

Замещение атомов водорода при углероде кольца на метильные группы приводит к небольшому возрастанию основности, в то время как частота N — H при этом слегка смещается в сторону меньших значений. Следовательно, полного параллелизма между основностью и положением линий N — H в спектрах не наблюдается.

Интересно отметить, что замена атомов водорода на метильные группы сказывается на связях N — H и C — H одинаковым образом, вызывая и для связей C — H при кольце некоторое снижение частоты колебаний (рис. 2 и табл. 2).

Замещение водорода у азота на разветвленные алкильные остатки приводит к некоторому уменьшению констант основности (соединения IV и V), хотя замещение на циклогексильную группу (соединение VI) подобного влияния не оказывает.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что присущее 1,2-алкилениминам напряжение цикла не вызывает повышения молекулярной рефракции, как это видно из приведенных в табл. 1 значений. Отсутствие оптической аномалии, несмотря на напряжение в цикле, было ранее отмечено и для 1,2-окисей алкиленов [8]. Сопоставление полученных данных с данными для других алкилениминов будет произведено позднее.

ВЫВОДЫ

1. Получены и рассмотрены спектры комбинационного рассеяния, инфракрасные спектры поглощения и константы основности этиленимина и его алкилзамещенных.

2. Отмечено, что колебания трехчленного цикла в исследованных соединениях не обладают характеристичностью, так как лежат в области колебаний C — C и C — N связей.

3. Показано, что напряжение, имеющееся в трехчленных циклах 1,2-алкилениминов, приводит к возрастанию частот валентных колебаний внешних C — H связей, к снижению характеристической частоты N — H связей и существенному понижению основности.

4. Отмечено, что замыкание в цикл и напряжение в цикле не сказываются на величине молекулярной рефракции в ряду исследованных соединений.

Научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
24.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hendry, R. Homer, F. Rose, Brit. Journ. Pharmac, 6, 357, 1951.
2. K. Kohlrausch, A. Reitz, Zs. phys. Chem., B45, 249, 1939.
3. H. Tompson, G. Harris, Journ. Chem. Soc., 301, 1944.
4. H. Hoffman, G. Evans, G. Glockler, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3028, 1951.
5. Г. И. Браз, Е. И. Воробьева, Авт. свид. 60202 от 31.V.1941 г.
6. H. Wenker, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 2328, 1935.
7. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИИЛ, М., 1952.
8. П. В. Зимаков, Окись этилена, ГОНТИ, М., 1946, стр. 23.

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ДЕЙТЕРИЯ ПРИ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ ВОДОРОДА

Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг

При изучении реакций изотопного обмена, а также при решении проблем, связанных с химическим разделением изотопов, существенное значение имеет вопрос о степени отклонения равновесного распределения изотопов от равномерного.

Анализируя большое число опубликованных работ, содержащих экспериментальные данные по равновесному распределению дейтерия, легко видеть, что в большинстве изученных систем распределение дейтерия не очень сильно отличается от равномерного. Значительные отклонения от равномерности имеют место в случае систем, одним из компонентов которых является молекулярный водород [1—4], а также в случае систем: вода — сероводород [5], вода — этилтиол [6], бензол — хлористый водород [7], фенол — хлористый водород [8], бензол — бромистый водород [9] и нафталин — бромистый водород [9]. Представляет интерес выяснить, в каких системах следует ожидать значительных отклонений распределения дейтерия от равномерного и какова возможная степень таких отклонений. С этой целью нами были рассчитаны равновесия для различных пар водородсодержащих веществ с использованием методов статистической термодинамики; сопоставление данных, полученных в результате расчета, позволило вскрыть общую закономерность, определяющую характер распределения дейтерия при равновесии водородного обмена, и объяснить эту закономерность, исходя из свойств атомов, связанных с атомами водорода.

Распределение дейтерия при достижении равновесия обменных реакций характеризуется константами равновесия, а также коэффициентом распределения.

Константы равновесия обменных реакций могут быть рассчитаны методом статистических сумм, исходя из значений основных колебательных частот реагирующих молекул [10—12]. Для реакций изотопного обмена

$$aA_1 + bB_2 \rightleftarrows aA_2 + bB_1$$

выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = K_\infty \frac{\left(\prod \frac{\omega_{A_2}}{\omega_{A_1}} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_{A_1}}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_{A_2}}}\right)^a \exp\left\{-\frac{hc}{2kT} a \left[\left(\sum \omega_{A_2}\right) + z_{A_2} - \left(\sum \omega_{A_1}\right) - z_{A_1}\right]\right\}}{\left(\prod \frac{\omega_{B_2}}{\omega_{B_1}} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_{B_1}}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_{B_2}}}\right)^b \exp\left\{-\frac{hc}{2kT} b \left[\left(\sum \omega_{B_2}\right) + z_{B_2} - \left(\sum \omega_{B_1}\right) - z_{B_1}\right]\right\}}, \quad (1)$$

где произведения и суммы берутся по всем основным колебательным частотам ω см$^{-1}$ соответствующих молекул, z — суммарные поправки на ангармоничность колебаний; h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; c — скорость света; K_∞ — предельная константа равновесия, равная отношению чисел симметрии соответствующих молекул и отвечающая чисто статистическому распределению

изотопов. Легко видеть, что $K_\infty = \lim_{T\to\infty} K$, т. е. что при достаточно высоких температурах распределение изотопов практически не должно отличаться от чисто статистического.

Коэффициентом распределения α называется число, показывающее, во сколько раз отношение равновесных концентраций дейтерия [D] и протия [H] в компоненте 1 больше соответствующего отношения в компоненте 2:

$$\alpha = \frac{([D]/[H])_1}{([D]/[H])_2}. \tag{2}$$

Связь между коэффициентом распределения и константами равновесия была дана А. И. Бродским [13]. Рассмотрим этот вопрос несколько более детально.

Если молекула первого компонента содержит n атомов водорода, а молекула второго компонента — m атомов водорода, то в момент равновесия в системе будут присутствовать молекулы всех дейтерозамещенных обоих компонентов: $XH_{n-i}D_i$ (при $i = 0, 1, 2, \ldots, n$) и $YH_{m-j}D_j$ (при $j = 0, 1, 2, \ldots, m$) с равновесными концентрациями x_i и y_j. Если выразить концентрации x_i и y_j в молярных долях, то α выразится через эти концентрации следующим образом:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} i[m-(j-1)]\, x_i y_{j-1}}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} j[n-(i-1)]\, x_{i-1} y_j}. \tag{3}$$

Константы равновесия K_{ij} реакций изотопного обмена:

$$XH_{n-(i-1)}D_{i-1} + YH_{m-j}D_j \rightleftarrows XH_{n-i}D_i + YH_{m-(j-1)}D_{j-1} \text{ при } \begin{cases} i = 1, 2, 3, \ldots, n, \\ j = 1, 2, 3, \ldots, m, \end{cases} \tag{4}$$

по определению равны

$$K_{ij} = \frac{x_i y_{j-1}}{x_{i-1} y_j}. \tag{5}$$

Предельные константы равновесия, $K_{ij\infty}$, можно вычислить, исходя из представления о равновероятном нахождении атома дейтерия вместо любого атома водорода реагирующих молекул, которое должно наблюдаться в случае чисто статистического распределения дейтерия между всеми молекулами системы. При этом выражение для предельной константы равновесия имеет вид:

$$K_{ij\infty} = j\,\frac{[n-(i-1)]}{i\,[m-(j-1)]}. \tag{6}$$

Равенство (6) эквивалентно выражению $K_{ij\infty}$ через числа симметрии.

Если принять, что $K_{ij}/K_{ij\infty} = \text{const}$, т. е., что это отношение не зависит от значений индексов i и j, то из выражений (3), (5) и (6) следует, что

$$\alpha = \frac{K_{ij}}{K_{ij\infty}}, \tag{7}$$

где i и j могут иметь любые из возможных значений. Можно показать, что допущение о постоянстве величины $K_{ij}/K_{ij\infty}$ эквивалентно допущению о чисто статистическом распределении дейтерия между различными дейтерозамещенными одного и того же компонента. Физически оно означает,

что замещение водорода на дейтерий в молекуле не влияет на распределение дейтерия при замещении других атомов водорода в той же молекуле. Легко показать также, что α можно выразить через константы равновесия не только одной из реакций (4), но также и через константы равновесия любой суммарной реакции. В частности, можно получить следующее выражение для α:

$$\alpha = \sqrt[nm]{\frac{K}{K_{\infty}}}, \tag{8}$$

где K и K_{∞} — константа равновесия и ее предельное значение для суммарной реакции *

$$mXH_n + nYD_m \rightleftarrows mXD_n + nYH_m.$$

Выражение (8) совпадает с формулой, полученной А. И. Бродским [13].

Таким образом, исходя из формул (7) и (1) или (8) и (1), становится возможным непосредственно вычислять значения α из основных колебательных частот соответствующих молекул, в частности, полностью дейтерированных и не содержащих дейтерия форм. Естественно, что наиболее доступные и надежные спектральные данные относятся именно к этим изотопным формам.

Анализируя формулу (7), можно видеть, что коэффициент распределения указывает на различие в степени неравноценности изотопов в обоих компонентах и, в отличие от константы равновесия, не учитывает фактора чисто статистического распределения (K_{∞}). При равномерном распределении дейтерия коэффициент распределения всегда равен единице, тогда как константа равновесия в этом случае равна K_{∞} и определяется формулой (6). Степень обогащения дейтерием одного из веществ по сравнению с другим при равновесии изотопного обмена не зависит от K_{∞} и, следовательно, определяется не константой равновесия, а коэффициентом распределения.

Формулы (7) и (8) были выведены при условии чисто статистического распределения дейтерия между молекулами одного и того же вещества. В какой мере это допущение отвечает действительности, можно судить на основании некоторых данных, имеющихся в литературе. Анализ точных расчетных данных для реакций:

$$H_2O + D_2O \rightleftarrows 2HDO \ (K_{25°C} = 3{,}80;\ K_{\infty} = 4{,}00);$$

$$NH_3 + NHD_2 \rightleftarrows 2NH_2D \ (K_{25°C} = 2{,}94;\ K_{\infty} = 3{,}00)$$

и

$$NH_2D + ND_3 \rightleftarrows 2NHD_2 \ (K_{25°C} = 2{,}90;\ K_{\infty} = 3{,}00) \ [14],$$

показывает, что как для молекул воды, так и для молекул аммиака отклонение распределения дейтерия от чисто статистического при 25°С не превышает 5%. По мере увеличения молекулярного веса водородсодержащего вещества указанное отклонение должно уменьшаться. Особое место в этом отношении занимает молекулярный водород, для которого это отклонение достигает максимально возможной величины, равной при 25°С $\sim 20\%$ (для реакции $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$: $K_{25°C} = 3{,}26$; $K_{\infty} = 4{,}00$) [14].

В принципе для каждой из возможных реакций изотопного обмена водорода между двумя веществами имеются свои значения K и K_{∞} и, следовательно, свое значение α. Суммарное распределение дейтерия должно складываться из распределений, характерных для каждой из

* Следует указать, что K_{∞} для указанной реакции всегда равна единице.

реакций (4), взятых с определенным весом в зависимости от концентрации дейтерия в системе (при низких концентрациях дейтерия преимущественный вес должны иметь реакции между молекулами с малыми степенями замещения дейтерием, и наоборот). Однако выше было показано, что распределение дейтерия между молекулами каждого из веществ достаточно близко к чисто статистическому. Поэтому при расчете значений коэффициентов распределения различных систем с целью установления общей закономерности, определяющей характер распределения при равновесии водородного обмена, мы пренебрегли зависимостью коэффициента распределения от концентрации дейтерия в системе, и, следовательно, для нас было безразлично, какую из возможных для данной системы обменных реакций брать за основу при расчете величины α. Практически все расчеты мы вели для суммарной реакции и пользовались формулой (8). Тем самым нам удалось избежать необходимости знать основные колебательные частоты частично дейтерированных форм.

Используя выражение (1) и формулу (8), имеем

$$\alpha = \frac{\left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_0}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_n}}\right)^{1/n} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{n}\left[\left(\sum \omega_n\right) + z_n - \left(\sum \omega_0\right) - z_0\right]\right\}}{\left(\prod \frac{\omega_m}{\omega_0'} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_0'}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_m}}\right)^{1/m} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{m}\left[\left(\sum \omega_m\right) + z_m - \left(\sum \omega_0'\right) - \quad\right]\right\}}. \quad (9)$$

Числитель в выражении (9) зависит от частот колебаний в молекулах только одного компонента, а знаменатель — только другого, т. е.

$$\alpha = \frac{\beta_1}{\beta_2}. \quad (10)$$

Таким образом коэффициент распределения можно представить как отношение двух величин, каждую из которых можно вычислить из основных колебательных частот молекул данного водородсодержащего вещества независимо от того, с каким веществом оно вступает в реакцию изотопного обмена. Величины β мы называем β-факторами. Из формулы (9) видно, что β-фактор вещества, молекула которого содержит n атомов водорода, определяется выражением:

$$\beta = \left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_0}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_n}}\right)^{1/n} \exp\left\{-\frac{hc}{2kT}\frac{1}{n}\left[\left(\sum \omega_n\right) + z_n - \left(\sum \omega_0\right) - z_0\right]\right\}. \quad (11)$$

Напишем уравнение (11) в виде:

$$\beta = a e^{b/T}, \quad (12)$$

где

$$a = \left(\prod \frac{\omega_n}{\omega_0} \frac{1 - e^{-(hc/kT)\omega_0}}{1 - e^{-(hc/kT)\omega_n}}\right)^{1/n}, \quad (12а)$$

$$b = -\frac{hc}{2k}\frac{1}{n}\left[\left(\sum \omega_n\right) + z_n - \left(\sum \omega_0\right) - z_0\right]. \quad (12б)$$

Как показывает расчет, в небольших температурных интервалах зависимостью предэкспонента a от температуры можно пренебречь. Значение a, вычисленное для определенной температуры, можно использовать для расчета β-факторов для соседних температур: чем выше температура, тем в меньшей степени величина a зависит от нее.

β-Фактор водородсодержащего вещества представляет собой величину,

характеризующую степень неравноценности изотопов водорода, проявляющуюся в этом веществе. Его отличие от отношения статистических сумм различных дейтерированных форм данного вещества аналогично отличию коэффициента распределения от констант равновесия, о котором сказано выше.

Для расчета β-факторов различных веществ мы пользовались формулой (11). При этом поправки на ангармоничность колебаний не вводились, поскольку для большинства рассмотренных нами соединений они неизвестны. Однако и в тех случаях, когда они известны (все двухатомные молекулы и вода), мы их также не учитывали. Это связано с тем, что введение поправок на ангармоничность всегда приводит к увеличению β-фактора, и, следовательно, учет этих поправок для одного компонента и неучет для другого приводил бы к дополнительным ошибкам при вычислении α. Кроме того, это затруднило бы сопоставление β-факторов различных веществ. Следует указать также, что при расчетах вместо нулевых частот мы пользовались наблюдаемыми частотами. На примере воды можно показать, что обусловленная указанными причинами погрешность при расчете β-факторов составляет приблизительно 10—15% (с учетом поправок $\beta'^{H_2O}_{50^\circ C} = 9{,}98$, без учета $\beta^{H_2O}_{50^\circ C} = 8{,}87$). Естественно, что погрешность при вычислении коэффициента распределения α, представляющего собой отношение β-факторов, должна быть значительно меньшей.

В табл. 1 приведены результаты расчета β-факторов ряда водородсодержащих веществ при температурах 20, 50 и 75° C, а также значения коэффициента b [см. уравнение (12б)] и предэкспонента a [см. уравнение (12а)], вычисленного для $t = 50^\circ$ C. В таблице указаны также величины коэффициентов распределения (при 20° C) для всех возможных пар рассмотренных веществ. Значения α приведены независимо от того, возможно ли их непосредственное экспериментальное определение.

В табл. 2 приведены основные наблюдаемые колебательные частоты, использованные при расчете β-факторов.

Из данных, приведенных в табл. 1, легко видеть, что величины β-факторов веществ, в которых водород связан с неметаллами одного и того же периода таблицы Д. И. Менделеева, близки между собой; в то же время для гидридов неметаллов разных периодов β-факторы значительно различаются. Величины β-факторов максимальны для гидридов неметаллов первого периода и уменьшаются по мере перехода к последнему периоду*. Таким образом для гидридов неметаллов одного и того же периода наблюдается почти равномерное распределение дейтерия ($\alpha \approx 1$), тогда как между гидридами неметаллов разных периодов распределение дейтерия значительно отличается от равномерного ($\alpha \neq 1$). Этот вывод подтверждается имеющимися в литературе опытными данными.

Для выяснения вопроса о том, как зависит β-фактор от строения атома, связанного с водородом, следует перейти от рассмотрения гидридов с насыщенными валентностями к одновалентным гидридам. Это обусловлено тем, что в поливалентных гидридах с насыщенными валентностями атом элемента, с которым связан водород, не является изолированным, а соединен с определенным числом других атомов, зависящим от его валентности. При рассморении β-факторов одновалентных гидридов в случае многовалентных элементов придется рассматривать радикалы типа CH, NH, PH, OH, SH и т. д.

Результаты расчета β-факторов двухатомных молекул и радикалов приведены в табл. 3.

В этой же таблице указаны основные колебательные частоты гидридов и дейтеридов [14].

---

* Величина β-фактора молекулярного водорода (нулевой период) не охватывается этой закономерностью.

Таблица 1

Вещество	a	b	$\beta_{20°}$ C	$\beta_{50°}$ C	$\beta_{75°}$ C	Коэффициенты распределения $\alpha_{20°}$ C: H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_6H_6	NH_3	H_2O	HF	PH_3	H_2S	HCl	AsH_3	H_2Se	HBr	HJ
H_2	0,8484	418,7	3,54	3,10	2,83	1	0,329	0,316	0,312	0,298	0,303	0,305	0,364	0,615	0,649	0,693	0,752	0,801	0,843	1,05
CH_4	0,5071	894,5	10,74	8,04	6,63	3,04	1	0,959	0,947	0,904	0,920	0,924	1,10	1,87	1,97	2,10	2,28	2,43	2,56	3,18
C_2H_6	0,4640	932,8	11,20	8,33	6,77	3,16	1,04	1	0,988	0,943	0,959	0,964	1,15	1,94	2,05	2,19	2,38	2,53	2,67	3,31
C_2H_4	0,4632	936,8	11,33	8,42	6,84	3,20	1,05	1,01	1	0,953	0,970	0,975	1,16	1,97	2,08	2,22	2,41	2,56	2,70	3,35
C_6H_6	0,4128	984,7	11,89	8,70	6,99	3,36	1,11	1,06	1,05	1	1,02	1,02	1,22	2,06	2,18	2,33	2,52	2,69	2,83	3,52
NH_3	0,5611	889,4	11,68	8,81	7,23	3,30	1,09	1,04	1,03	0,982	1	1,01	1,20	2,03	2,14	2,29	2,48	2,64	2,78	3,46
H_2O	0,6344	852,1	11,62	8,87	7,34	3,28	1,08	1,04	1,02	0,978	0,995	1	1,19	2,02	2,13	2,28	2,47	2,63	2,77	3,44
HF	0,7340	757,3	9,73	7,66	6,47	2,75	0,905	0,868	0,857	0,818	0,832	0,837	1	1,69	1,78	1,90	2,06	2,20	2,32	2,88
PH_3	0,5337	696,8	5,76	4,62	3,95	1,62	0,536	0,514	0,508	0,484	0,493	0,496	0,592	1	1,05	1,13	1,22	1,30	1,37	1,70
H_2S	0,6291	633,1	5,46	4,47	3,88	1,54	0,508	0,487	0,481	0,459	0,467	0,470	0,561	0,948	1	1,07	1,16	1,23	1,30	1,57
HCl	0,7245	572,1	5,11	4,26	3,75	1,45	0,476	0,456	0,451	0,430	0,438	0,440	0,525	0,888	0,936	1	1,09	1,16	1,22	1,51
AsH_3	0,5312	639,3	4,71	3,85	3,34	1,33	0,438	0,420	0,415	0,396	0,403	0,405	0,484	0,817	0,863	0,922	1	1,06	1,12	1,39
H_2Se	0,6099	580,2	4,42	3,68	3,23	1,25	0,411	0,395	0,390	0,372	0,378	0,381	0,445	0,768	0,810	0,866	0,939	1	1,05	1,31
HBr	0,7192	517,3	4,20	3,57	3,18	1,19	0,391	0,375	0,371	0,353	0,359	0,362	0,432	0,729	0,770	0,822	0,891	0,950	1	1,24
HJ	0,7178	453,7	3,38	2,93	2,64	0,955	0,315	0,302	0,298	0,284	0,289	0,291	0,347	0,587	0,619	0,661	0,717	0,764	0,805	1

Таблица 2

Молекулы	H_2 [14]	CH_4 [15]	C_2H_6 [15]		C_2H_4 [15]		C_6H_6 [16]			NH_3 [15]	PH_3 [16]	AsH_3 [16]	H_2O [15]	H_2S [15]	H_2Se [16]	HF [17]	HCl [11]	HBr [11]	HJ [11]
Основные наблю-	4154,65	1306,2	275	1486,0	825	3105,5	405	985	1485	950	990	906	1595,0	1290	1074	3958,4	2885,7	2559,3	2230,1
даемые частоты		1306,2	820,8	1486,0	943	3272,3	405	992	1596	1627,5	1121,4	1005	3651,7	2610,8	2260				
в $см^{-1}$		1306,2	820,8	2899,2	949,2		606	1010	1596	1627,5	1121,4	1005	3755,8	2684	2350				
		1526	993	2954	995		606	1037	1648	3336	2327	2122							
		1526	1155	2963	1050		671	1037	3047	3414	2421	2185							
		2914,2	1155	2963	1342,4		703	1110	3047	3414	2421	2185							
		3020,3	1375	2994,3	1443,5		849	1178	3060										
		3020,3	1379,0	2994,3	1623,3		849	1178	3062										
		3020,3	1460		2989,5		970	1326	3080										
			1460		3019,3		970	1485	3080										
Молекулы	D_2 [14]	CD_4 [15]	C_2D_6 [15]		C_2D_4 [15]		C_6D_6 [16]			ND_3 [15]	PD_3 [16]	AsD_3 [16]	D_2O [15]	D_2S [15]	D_2Se [16]	DF [17]	DCl [11]	DBr [11]	DJ [11]
Основные наблю-	2990,5	995,6	200	1102	580	2304	352	813	1333	749	730	660	1178,7	934	745	2905,7	2090,4	1840,2	1599,4
даемые частоты		995,6	601	1102	712	2345	352	813	1551	1191	806	714	2666	1891,6	1630				
в $см^{-1}$		995,6	601	2083	720		496	825	1551	1191	806	714	2789	1999	1696				
		1054	852	2111	780		577	827	1571	2420	1694	1534							
		1054	970	2225	883		577	867	2265	2555	1730	1560							
		2084,7	970	2225	981		601	867	2265	2555	1730	1560							
		2258,2	1158	2236	1077,9		662	943	2290										
		2258,2	1055	2236	1515		662	963	2293										
		2258,2	1055		2200,2		793	1037	2294										
			1072		2251		793	1333	2294										

Таблица 3*

Атомный номер	Элемент	Частота гидрида см⁻¹	Частота дейтерида см⁻¹	$\beta_{20°}$ C	lg $\beta_{20°}$ C
1	H	4154,65	2990,5	3,54	0,549
3	Li	1359,2	1028,7	1,72	0,234
5	B	2268	(1730)	2,82	0,450
6	C	2732	2023	4,22	0,625
7	N	(3300)	[2410]	6,50	0,812
8	O	3571,6	2632,7	7,40	0,868
9	F	3958,4	2905,7	9,73	0,988
11	Na	1132,8	(806)	1,64	0,215
12	Mg	1432,9	1045,6	1,90	0,279
13	Al	1624,3	1181,6	2,17	0,335
14	Si	(2080)	[1496]	3,03	0,480
15	P	2380	[1709]	3,73	0,571
17	Cl	2885,7	2090,4	5,11	0,708
19	K	964,5	[690,5]	1,45	0,162
20	Ca	1260	[902]	1,75	0,241
25	Mn	(1580)	[1127]	2,18	0,339
27	Co	(1890)	[1348]	2,71	0,432
28	Ni	(1926,6)	[1374]	2,77	0,443
29	Cu	1866,0	1346,1	2,59	0,413
30	Zn	1497,3	[1966,7]	2,06	0,314
35	Br	2559,3	1840,2	4,20	0,624
37	Rb	908,5	[646,1]	1,41	0,148
38	Sr	1172,2	[833,5]	1,66	0,220
47	Ag	1691,9	[1201,8]	2,37	0,375
48	Cd	1338,1	[950,4]	1,86	0,269
53	J	2230,1	1599,4	3,38	0,528
55	Cs	875,5	[621,4]	1,38	0,141

* В круглых скобках стоят частоты, которые известны с меньшей точностью. В квадратных скобках стоят частоты дейтеридов, которые вычислены из частот соответствующих гидридов, исходя из приведенных масс этих гидридов и дейтеридов.

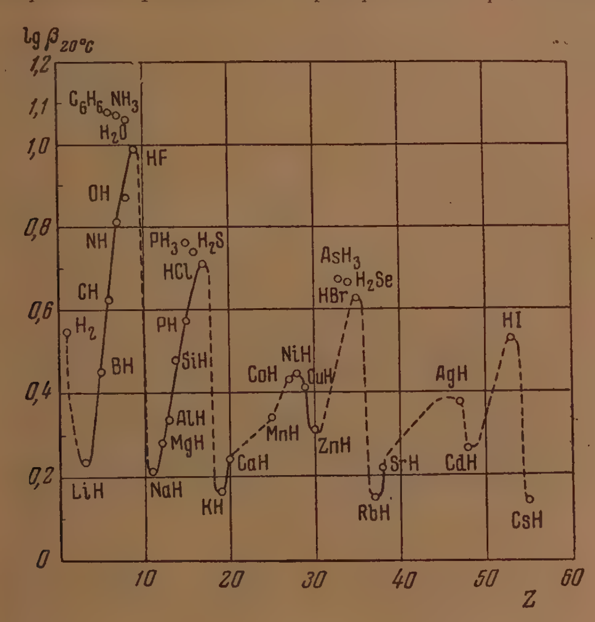
На рисунке дана зависимость lg β различных гидридов от атомного номера элемента, связанного с водородом. Величины β-факторов одновалентных гидридов, в отличие от поливалентных, резко возрастают внутри каждого периода. Это можно объяснить зависимостью β-фактора от числа электронов во внешней оболочке атома, связанного с атомом водорода. С ростом атомного номера элемента число его внешних электронов в случае двухатомных гидридов увеличивается внутри каждого периода; в случае же молекул с насыщенными валентностями, оно остается неизменным. Так, например, для радикалов CH, NH, OH и молекулы HF β-факторы различны, поскольку число внешних электронов при переходе от углерода к фтору меняется соответственно от 4 до 7; в то же время для молекул CH_4, NH_3, H_2O и HF β-факторы почти одинаковы, так как молекулярные остатки, связанные с атомом водорода (CH_3, NH_2, OH и F), изоэлектронны.

Изменение β-фактора при переходе от одного периода к другому, очевидно, обусловлено изменением массы атома, связанного с атомом водорода.

Рассмотрение полученных данных показывает, что максимально возможный коэффициент распределения должен иметь место в случае изотопного обмена водорода между гидридом наиболее тяжелого щелочного металла и одним из соединений неметалла первого периода с водородом ($\alpha = 8-8{,}5$ при 20° C).

Представляет интерес вопрос о том, какие значения должны иметь β-факторы гидридов поливалентных металлов. В литературе отсутствуют данные по частотам колебаний дейтеридов таких металлов, что делает

в настоящее время невозможным соответствующие расчеты. Отсутствуют также экспериментальные данные по коэффициентам распределения дейтерия в системах, включающих указанные гидриды. С точки зрения высказанных выше соображений, следует ожидать, что β-фактор гидрида бериллия (BeH_2) должен быть близким к β-фактору радикала BH, β-фактор гидрида бора (BH_3) — к β-фактору радикала NH (или радикала CH_2), β-фактор гидрида магния (MgH_2) — к β-фактору радикала AlH, β-фактор гидрида алюминия AlH_3 — к β-фактору радикала PH (или радикала SiH_2), β-фактор гидрида кальция CaH_2 — к β-фактору радикала ScH и т. д. Представляет интерес экспериментально проверить это предположение.



Высказанные соображения о зависимости β-фактора водородсодержащего вещества от свойств элемента, связанного с водородом, позволяют понять причины, определяющие характер распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена водорода, а также предвидеть и приближенно оценить величину коэффициента распределения в любой системе водородсодержащих веществ, не проводя расчета. Вскрытые закономерности относятся также к тритию и изотопам других одновалентных элементов, с той разницей, что в случае трития эффекты будут еще бо́льшими, а в случае изотопов более тяжелых элементов — значительно меньшими.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что коэффициент распределения дейтерия между двумя компонентами может быть выражен как отношение двух величин (β-факторов), каждая из которых является индивидуальной характеристикой соответствующего компонента и может быть вычислена, исходя из данных по основным колебательным частотам.

2. Рассчитаны значения β-факторов для большого числа веществ, содержащих водород, а также коэффициентов распределения дейтерия между различными парами этих веществ. Дана температурная зависимость для каждого из β-факторов.

3. Показано, что величина β-фактора однозначно зависит от положения элемента, связанного с водородом, в таблице Д. И. Менделеева.

4. Показано, что периодический характер зависимости β-фактора гидрида от порядкового номера элемента, связанного с водородом, должен быть различным в случаях одно- и поливалентных гидридов. Дан объяснение такого различия с точки зрения строения электронной оболочки атомов и радикалов, связанных с атомами водорода в гидридах

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
27.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Bonhoeffer, Zs. f. Elektrochem., 40, 469, 1934.
2. И. Киршенбаум, Тяжелая вода, Москва, ИИЛ, 1953, гл. 2.
3. R. H. Crist, G. A. Dalin, J. Chem. Phys. 3, 735, 1934.
4. J. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 58, 1445 1936.
5. P. A. Small, Trans. Farad. Soc., 33, 820, 1937.
6. F. W. Hobden, E. F. Johnston, L. H. P. Welden, C. L. Wilson, J. Chem. Soc. (L), 61, 1939.
7. A. Klit, A. Langseth, Z. phys. Chem. A 176, 65, 1936.
8. W. H. Hamill, W. Freudenberg, J. Am. Chem. Soc. 57, 1427, 193
9. А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, ДАН СССР, 85, 15 1952.
10. В. М. Татевский, Журн. физ. химии, 25, 261, 1951.
11. H. C. Urey, J. Chem. Soc. (L), 562, 1947.
12. J. Bigeleisen, M. G. Meyr, J. Chem. Phys., 15, 261, 1947.
13. А. И. Бродский, Химия изотопов, Москва, Изд-во АН СССС, 1952, стр. 23
14. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, Москва, ИИЛ 1949, стр. 329—342.
15. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Москва, ИИЛ, 1949, стр. 294—297.
16. F. Halverson, Rev. Mod. Phys., 19, 87, 1947.
17. R. M. Talley, H. M. Kaylor, A. H. Nielsen, Phys. Rev., 15, 529, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XXVIII. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ И АЛЬДЕГИДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ГЕКСАДИЕНА 2-4

М. И. Гербер и М. Б. Нейман

Как было показано в наших предыдущих работах [1—3], при низкотемпературном окислении пропана, бутана и других высших предельных углеводородов в определенном интервале температур и давлений возникает холодное пламя. При окислении олефинов холодное пламя возникает труднее [4]; в случае же окисления диолефинов холодное пламя до сих пор никем не наблюдалось.

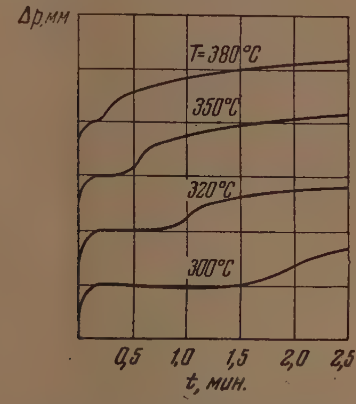


Рис. 1. Кинетические кривые окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}4$; $p = 400$ мм и различных температурах. В начале кривых виден впуск газовой смеси в реакционный сосуд

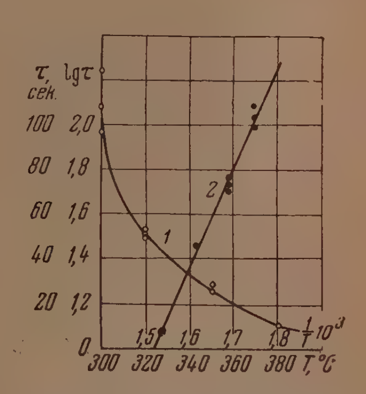


Рис. 2. Зависимость периода индукции от температуры для смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}4$ и $p = 400$ мм (кривая *1*). На кривой *2* изображены те же точки в координатах $\lg \tau$ и $1000/T$

В настоящей работе мы исследовали низкотемпературное окисление смеси гексадиена с воздухом при коэффициентах избытка воздуха $\alpha = 0{,}2$ и $\alpha = 0{,}4$. При давлениях до 500 мм нам не удалось наблюдать холодного пламени.

Смеси гексадиена и воздуха после небольшого периода индукции легко окисляются, причем давление в реакционном сосуде постепенно повышается.

Мы изучили кинетику окисления гексадиена в смесях с воздухом при $\alpha = 0{,}4$ при давлениях от 200 до 500 мм в области температур от 300 до 400° С. На рис. 1 для примера приведено несколько кинетических кривых $\Delta p = f(t)$ при давлении 400 мм и различных температурах. При 300° С во время периода индукции наблюдается небольшое падение давле-

ния. В конце периода индукции давление начинает возрастать. Очевидно, окисление гексадиена связано с протеканием ряда реакций, одни из которых идут с уменьшением, а другие с возрастанием числа молекул. Четко видный на всех кривых период индукции закономерно уменьшается при повышении температуры по найденной одним из авторов [5] эмпирической формуле:

$$\tau e^{-\gamma/T} = \mathrm{const}. \tag{1}$$

На рис. 2 (кривая *1*) показана зависимость периода индукции от температуры. На кривой *2* экспериментальные точки нанесены в координатах $\lg\tau$ и $1/T$. По наклону прямой, проведенной через них, можно рассчитать, что в этом случае $\gamma = 10\,000$.

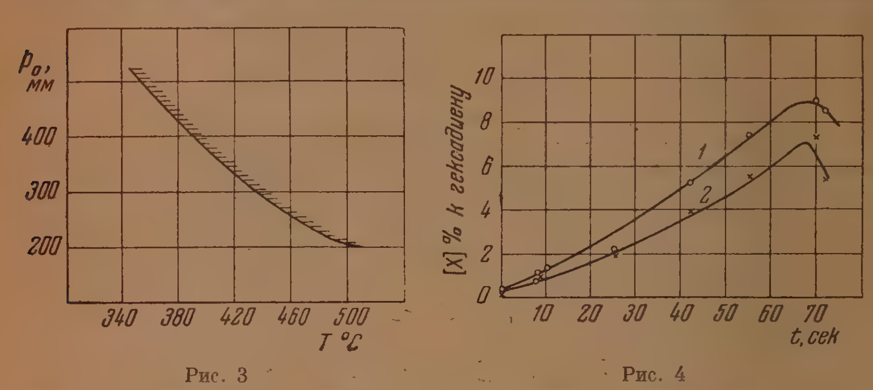


Рис. 3   Рис. 4

Рис. 3. Область горячего пламени в смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}2$

Рис. 4. Кривая *1* — накопление перекисей; *2* — накопление непредельных альдегидов в процессе окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}4$; $p = 300$ мм и $T = 320°$ С. Масштаб на ординате для кривой *1* увеличен в 10 раз. ○ — [перекиси]·10; × — [непредельные альдегиды]

По мере повышения давления или температуры окислительная реакция ускоряется, и, наконец, возникает горячее пламя. На рис. 3 показана область горячего пламени для смеси с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 0{,}2$. Выше кривой, изображенной на рисунке, расположена область горячего пламени; в области, лежащей ниже кривой, идет медленное окисление.

Для исследования кинетики накопления промежуточных продуктов во время медленного окисления гексадиена была взята гексадиено-воздушная смесь с $\alpha = 0{,}4$. В различные моменты времени по ходу окисления отбирались пробы для анализа.

Анализы выполнялись полярографическим методом, причем перекиси определялись на фоне 0,1 *N* HCl, как описано в нашей работе [6]. Непредельные альдегиды определялись в кислой среде на фоне 0,1 *N* HCl, в щелочной среде на фоне 0,01 *N* NaOH, а также на фоне буферных ацетатных растворов при различных pH, как описано в нашей работе [7]. Предельные альдегиды определялись на фоне 0,1 *N* LiOH.

Среди продуктов окисления были обнаружены перекиси, восстанавливающиеся в кислой среде при —0,3 и —0,8 V, и непредельные альдегиды, восстанавливающиеся в кислой среде при —1,0 V.

Анализы, проведенные в щелочной среде, показали присутствие трех волн на полярографических кривых (при —1,2, —1,6 и —1,8 V), причем высота этих волн с течением времени уменьшалась.

Мы снимали полярограммы альдегидов через 10 мин. после приливания к анализируемой пробе щелочи, а затем снимали вторично, спустя 15 мин. За этот промежуток времени высота первой волны уменьшалась приблизительно в два раза, второй волны — на 20%, а третьей волны на 6%.

Как показали специальные опыты с чистыми альдегидами, кротоновый альдегид показывает за этот интервал времени примерно двойное снижение высоты первой волны при —1,3 V, в то время как высота второй волны при —1,8 V остается почти без изменения. У акролеина, наоборот, высота первой волны при —1,2 V снижается гораздо меньше, чем высота второй волны при —1,6 V.

Исходя из этих фактов, мы предполагаем, что при окислении гексадиена образуется главным образом кротоновый альдегид, в то время как акролеина, судя по незначительному снижению волны при —1,6 V, образуется немного.

Отношение высот волн кротонового альдегида в кислой и щелочной среде 1 : 1,47. Зная высоту волны непредельных альдегидов в кислой среде, мы можем определить их высоту в щелочной среде. Вычитая последнее значение из общей высоты трех волн в щелочи, мы определяли таким образом суммарную концентрацию предельных альдегидов. Полученные нами данные по предельным альдегидам являются приблизительными.

Результаты наших исследований накопления промежуточных продуктов при давлениях 300, 400 и 500 мм и температуре 320° С приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Кинетика окисления гексадиена при $T = 320$°C и $p = 300$ мм

Время взятия пробы в сек.	Δp, мм	Непредельные альдегиды p, мм	Перекиси p, мм
7,6	0	0,127	0,0137
8	0	0,19	0,022
10	0	0,26	0,025
25	0	0,34	0,039
42	0	0,68	0,095
55	0	0,97	0,132
70	1,5	1,28	0,16
72	2,0	0,96	0,15
152	15,0	0,59	0,07

Таблица 2

Накопление непредельных альдегидов и перекисей во время окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0,4$; $p = 400$ мм и $T = 320$° С

Время взятия пробы в сек.	Δp, мм	Непредельные альдегиды p, мм	Перекиси p, мм
7,4	0	0,116	0,044
17	—0,5	0,61	0,096
23	—0,5	0,79	0,113
31	0	1,17	0,144
41	2,4	1,24	0,186
50	11,7	1,70	0,244
53	12,9	1,78	0,213
62	14,7	1,86	0,179
63	15,2	1,65	0,154

Как видно из рассмотрения таблиц, при всех начальных давлениях в начале реакции имеет место период индукции, во время которого давление почти не изменяется. В опыте при начальном давлении 400 мм во время периода индукции давление падает на 0,5 мм. В конце периода индукции давление начинает быстро возрастать. Можно предположить, что падение давления связано с образованием органических перекисей, а возрастание давления — с окислением альдегидов и образованием окиси углерода.

Таким образом относительное постоянство давления во время периода индукции объясняется не отсутствием химического превращения, а почти полной компенсацией прироста и падения давления, имеющих место при протекании ряда параллельных и последовательных окислительных реакций.

На кривых накопления перекисей и непредельных альдегидов, образующихся при окислении гексадиена (рис. 4 и 5), период индукции не заметен. Концентрация альдегидов и перекисей начинает значительно возрастать с самого начала реакции. При этом максимум концентрации этих продуктов наблюдается вскоре после окончания периода индукции и примерно совпадает с моментом окончания быстрого подъема давления, как это видно из рис. 5, где для сравнения приведена кривая изменения давления во время реакции.

Ход накопления перекисей и непредельных альдегидов почти на всем протяжении до максимума может быть описан формулой:

$$x = kt, \tag{2}$$

где x — концентрация альдегидов или перекисей, а t — время.

Как было нами показано раньше [2, 8], накопление промежуточных продуктов при окислении углеводородов происходит по найденному Н. Н. Семеновым [9] закону:

$$x = \frac{n_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1). \tag{3}$$

Здесь φ — фактор автокатализа, который равен разности факторов разветвления f и обрыва g.

Если $f = g$, то фактор автокатализа $\varphi = 0$, скорость накопления промежуточного продукта будет постоянной величиной, а сам продукт будет накопляться по найденному нами закону:

$$x = n_0 t. \tag{4}$$

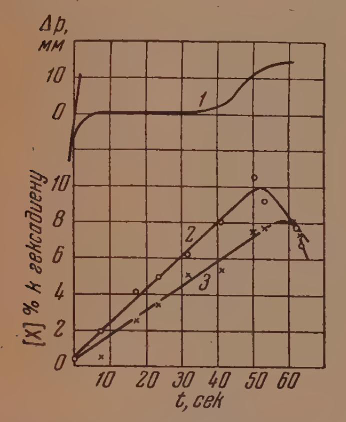


Рис. 5. Кривая *1* — прирост давления; *2* — накопление перекиси; *3* — накопление непредельных альдегидов в процессе окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}4$; $p = 400$ мм и $T = 320°$ С. Масштаб для кривой *2* увеличен в 10 раз. ○ — [перекиси]·10; × — [непредельные альдегиды]

В табл. 4 приведены значения коэффициента k, входящего в формулу (2).

Накопление предельных альдегидов происходит примерно по такому же закону. Для примера приведена табл. 5, где концентрации альдегидов определены по градуировочной прямой уксусного альдегида.

Из этих данных видно, что предельные альдегиды накапливаются примерно в таких же количествах, как и непредельные. Перекисей образуется приблизительно в 10 раз меньше, чем альдегидов.

После достижения максимальной скорости реакции концентрация промежуточных продуктов начинает падать, хотя общее давление реакционной смеси продолжает медленно расти.

Таблица 3

Накопление непредельных альдегидов и перекисей во время окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0{,}4$; $p = 500$ мм и $T = 320°$ С

Время взятия пробы в сек.	Δp, мм	Непредельные альдегиды p, мм	Перекиси p, мм
6,7	0	0,35	0,052
11	0	0,66	0,075
17	0,50	0,94	0,12
20	4,75	0,47	0,17
26	22,80	1,96	0,19
30	30,40	2,21	0,19
38	27,90	1,79	0,17
53	29,20	1,25	0,11

Таблица 4

Скорость образования перекисей и непредельных альдегидов при окислении гексадиена, $T = 320°$ С

p_0, мм	k в % сек.$^{-1}$	
	Перекиси	Непредельные альдегиды
300	0,012	0,10
400	0,020	0,15
500	0,026	0,24

Таблица 5

Накопление предельных альдегидов во время окисления смеси гексадиена и воздуха при $\alpha = 0,4$; $p = 400$ мм и $T = 320°$ С

Время взятия пробы в сек.	Предельные альдегиды в мм	% к гексадиену
7,4	0,45	1,96
17	0,50	2,14
23	0,92	3,97
41	1,23	5,30
50	1,74	7,50
63	1,38	5,97

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученный в настоящей работе экспериментальный материал позволяет несколько углубить теорию окислительных процессов и подметить те количественные изменения, которые имеют место при окислении углеводородов различных классов.

Реакция окисления углеводородов обладает всеми признаками цепных реакций с вырожденными разветвлениями [10]. Скорость этого процесса в первом приближении может быть охарактеризована двумя константами: скоростью генерирования начальных центров n_0 и фактором автокатализа φ.

Полученный нами в предыдущих работах и в настоящем исследовании материал позволяет рассчитать указанные константы для ряда простейших веществ — представителей различных классов углеводородов. Результаты таких подсчетов сопоставлены в табл. 6.

Таблица 6

Сводка значений n_0 и φ при окислении углеводородов различных классов

Углеводород	T, °С	p, мм	φ_0, сек.$^{-1}$	n_0, мм/сек.
Этан	360	510	10^{-3}	10^{-6}
Пропан	270	388	$6\cdot10^{-3}$	—
Бутан	310	333	0,16	10^{-4}
	320	290	0,5	$2\cdot10^{-4}$
Пентан	270	300	2,7	$2\cdot10^{-3}$
Циклогексан	320	760*	0,1	10^{-4}
Бутен	320	290	0,06	$8\cdot10^{-3}$
Гексадиен	320	500*	0	0,02

* Воздушная смесь.

Как видно из таблицы, в случае окисления парафинов скорость начального окисления n_0 весьма мала. По мере удлинения углеводородной цепи n_0 постепенно возрастает. Фактор автокатализа φ также быстро возрастает при усложнении молекулы.

Нафтены, если судить по циклогексану, характеризуются меньшими значениями n_0 и φ, чем у соответствующих парафиновых углеводородов. Поэтому нафтены окисляются медленнее парафинов.

Олефины и диолефины характеризуются большими значениями n_0, они сравнительно легко активируются, и скорость их первичного окисления велика. Фактор автокатализа в случае окисления олефинов и, в особенности, диолефинов очень мал. Последнее обстоятельство находит естественное объяснение в том, что перекиси, образующиеся при окислении и катализирующие этот процесс, могут реагировать с непредельными углеводородами, образуя окиси по реакции Прилежаева. Возможно также, что непредельные углеводороды реагируют непосредственно с перекисными радикалами, обрывая цепи, как это полагает Н. Н. Семенов [11]. Вероятно, непредельные углеводороды в этом отношении близки к аминам, которые при окислении эфиров и углеводородов уменьшают фактор автокатализа, как это было показано в наших прежних работах [12,13].

Из наших данных следут, что скорость окисления углеводородов не может быть охарактеризвана одним параметром. Если мы имеем два углеводорода, один из которых характеризуется большой величиной n_0 и малым значением φ, а другой — малым значением n_0 и большой величиной фактора автокатализа φ, то на первых стадиях окисления быстрее будет реагировать первый, а на более поздних стадиях — второй углеводород.

Очевидно, что особенности развития во времени цепной реакции окисления углеводородов могут быть поняты лишь при учете двух параметров, характеризующих кинетику процесса. Это обстоятельство должно приниматься во внимание при использовании окислительных процессов с целью получения различных кислородсодержащих продуктов, а также при подборе антидетонационных добавок к топливу для двигателей внутреннего сгорания.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика накопления альдегидов и перекисей при окислении гексадиена 2-4.

2. Показано, что фактор автокатализа при окислении гексадиена практически равен нулю.

3. Показано, что процесс окисления углеводородов может быть охарактеризован двумя параметрами n_0 и φ, и вычислены значения этих параметров для простейших представителей парафинов, цикланов, олефинов и диолефинов.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
30.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, **27**, 1617, 1953.
2. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, **25**, 1169, 1951.
3. М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, **27**, 1792, 1953.
4. А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский, Журн. физ. химии, **27**, 1622, 1953.
5. М. Б. Нейман и Л. Н. Егоров, Журн. физ. химии, **3**, 61, 1932.
6. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. анал. химии, **1**, 211, 1946.
7. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. анал. химии, **2**, 135, 1947.
8. М. Б. Нейман, А. А. Добринская, В. И. Гнюбкин, Механизм окисления бутана, Изд-во ун-та им. Н. Д. Зелинского, М., 1940.
9. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.
10. Н. Н. Семенов, Успехи химии, **20**, 673, 1951.
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
12. К. И. Ермакова, Диссертация, ИХФ, Л., 1940.
13. А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский, Журн. физ. химии, **27**, 1784, 1953.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ В УСЛОВИЯХ СТРУИ

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова

Если в трубе, через которую с постоянной скоростью протекает поток газа или пара, создавать определенную концентрацию атомов кислорода, то распределение концентрации будет разным в зависимости от давления и скорости струи и активности газа или пара в струе по отношению к атому кислорода. При изучении реакций атомов кислорода, получаемых из разряда в молекулярном кислороде или из разряда в парах воды [1], необходимо знать абсолютную величину начальной концентрации атомов кислорода. Начальной концентрацией называется концентрация атомов у места выхода их из сопла.

Все описанные в научной литературе методы измерения концентраций атомов кислорода не являются общими и по разным причинам не могут быть использованы для измерения абсолютных значений концентрации в заданных условиях, т. е. в струе при давлениях от 1 до 20 мм рт. ст. Например, метод Вреде [2] пригоден только при давлениях ниже 0,5 мм рт. ст., метод рекомбинации на проволочке [3] годен только для измерения относительных концентраций, метод Гейдона [4] (по свечению NO_2) применим для идентификации атомов кислорода, но он трудно применим для количественных измерений.

Л. В. Кармилова и В. Н. Кондратьев [5] модифицировали метод Гейдона для спектроскопических измерений концентраций атомов кислорода в пламени окиси углерода при высоких (1950° С) температурах.

В настоящем сообщении описывается предложенный нами химический метод измерения абсолютных значений начальной концентрации атомов кислорода в условиях струи при $p = 1 - 20$ мм рт. ст. и температуре около 100° С.

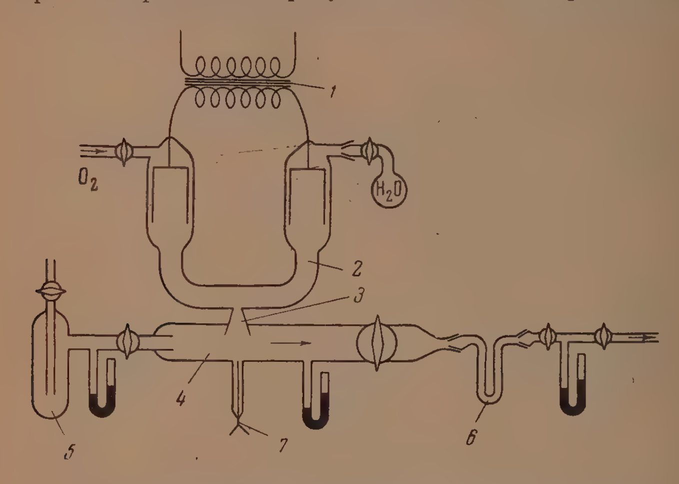
Представим себе поток молекулярного кислорода или паров воды в трубе. Пусть в этом потоке имеется определенная концентрация атомов кислорода. У впуска в трубу концентрация атомов имеет начальное значение. На некотором расстоянии от места впуска концентрация атомов сильно уменьшится благодаря рекомбинации как на стенке трубы, так и в объеме. Если в такой поток ввести молекулы окиси углерода, каждая молекула которой может дать только одну молекулу CO_2, то число образовавшихся молекул CO_2 будет равно числу атомов кислорода, вступивших в реакцию. Если создать такие условия, при которых почти все (например 99%) атомы будут уходить на реакцию образования CO_2, то измерения количества атомов кислорода становятся возможными. Число молекул CO_2 легко определить экспериментально, если в конце трубы поставить ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Чтобы быть уверенным в полном израсходовании на реакцию атомов кислорода, нужно увеличивать подачу окиси углерода до таких концентраций, при которых выход CO_2 достигает своего предельного значения. Следовательно, практически измерения начальной концентрации атомов кислорода в струевой установке сводится к измерению предельного количества CO_2, которое достигается, если в такой поток добавлять в избытке окись углерода. Зная предельное количество молекул CO_2 в заданных условиях опыта, нетрудно определить

начальную концентрацию атомов кислорода по формуле:

$$(O)_0 = \frac{(CO_2)_{пр}}{tsw}, \quad (1)$$

где $(O)_0$ — начальная концентрация атомов кислорода, выраженная числом атомов O в см³; $(CO_2)_{пр}$ — предельное количество молекул в условиях, когда все атомы кислорода уходят на реакцию; t — время реакции в секундах; s — площадь поперечного сечения трубы в см²; w — линейная скорость струи в см/сек.

В таблице приводятся опытные результаты, полученные на установке, схема которой изображена на рисунке. Атомы кислорода получались



1 — высоковольтный трансформатор; 2 — зона разряда; 3 — сопло; 4 — труба; 5 — устройство для дозировки окиси углерода; 6 — ловушка; 7 — термопара

в высоковольтном разряде в парах воды и при помощи вакуумного устройства вытягивались через сопло в стеклянную трубу, куда через кран-вентиль подавалась окись углерода. Труба имела диаметр 3,1 см и длину 25 см. На конце трубы помещалась ловушка известного объема, при помощи которой по давлению определялось количество образующейся углекислоты.

Зависимость выхода CO_2 от концентрации CO; $p_{H_2O} = 1{,}7$ мм рт. ст.; $w = 350$ см/сек.

Температура газа в °C	Концентрация окиси углерода в числе молекул в см³ $\times 10^{-15}$	Выход CO_2 за 10 мин. в молекулах $\times 10^{-19}$
105	0,8	4,2
110	1,07	9,65
99	2,14	13,5
105	2,94	14,4
96	3,38	15,5
105	3,4	15
96	4,25	14,4

Из таблицы видно, что при малых концентрациях окиси углерода наблюдается рост выхода CO_2, а, начиная с концентраций примерно около $3 \cdot 10^{15}$, дальнейшее увеличение концентрации окиси углерода не приводит к увеличению выхода CO_2. Следовательно, при этом получается предельное значение CO_2, равное числу атомов кислорода.

Оказалось, что начальная концентрация атомов кислорода, вычисленная по формуле (1) для данных опытных условий, составляет величину $\sim 10^{14}$ атомов/см³.

Задаваясь другими условиями опыта, например, уменьшив диаметр трубы, можно достигнуть концентраций атомов кислорода, равных $\sim 10^{15}$ атомов/см³.

Следует отметить высокую чувствительность предлагаемого метода. Чувствительность метода определяется возможностями точного измерения величин, входящих в правую часть уравнения (1).

На установке с описанными выше параметрами, где нами измерена начальная концентрация, равная 10^{14} атомов/см^3, можно измерить предельное значение $(CO_2)_{пр}$, меньшее на один порядок. Кроме того, время реакции можно увеличить на порядок. Следовательно, можно измерять начальные концентрации атомов кислорода, на два порядка меньшие, т. е. величину $\approx 10^{12}$ атомов/см^3.

ВЫВОДЫ

Разработан химический метод измерения начальной концентрации атомов кислорода в условиях струи при давлениях 1—20 мм рт. ст.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко, Журн. физ. химии, 23, 790, 1949.
2. E. Wrede, Zs. f. Phys., 54, 53, 1929.
3. P. Harteck u. U. Kopsch, Zs. phys. Chem., B12, 327, 1931.
4. A. Gaydon, Trans. Farad. Soc., 42, 292, 1946.
5. Л. В. Кармилова и В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 25, 312, 1951.

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА СТРОЕНИЕ ОСАДКОВ МЕДИ

К. М. Горбунова и А. А. Сутягина

Влияние переменного тока на процесс электроосаждения меди из кислых растворов изучалось в ряде работ. Основное внимание авторы уделяли при этом изменению выхода меди по току и внешнего вида осадков, изменению поляризации в зависимости от силы и частоты наложенного переменного тока. Частота переменного тока изменялась в узком интервале от 50 до 240 периодов в секунду. Н. А. Изгарышевым и П. Т. Кудрявцевым [1] и В. И. Скирстымонской [2] отмечены незначительные снижения выхода меди по току (2—3%) при наложении переменного тока на постоянный. А. Н. Сысоев и В. Г. Черненко [3] применяли для электроосаждения меди токи различной степени выпрямления, используя для этой цели селеновый выпрямитель. Авторы отмечают, что особенно резкие изменения в структуре и свойствах осадков наблюдаются при работе с токами, имеющими «анодную составляющую». В этих условиях возникают темные шероховатые, крупнокристаллические осадки. В. И. Скирстымонская [2] объясняет потемнение поверхности образованием окислов, однако никаких доказательств, подтверждающих это предположение, в работе не приводится.

В упомянутых исследованиях вопрос о структуре осадков почти не затрагивался, причины потемнения осадков остались также не выясненными, не намечены условия, в которых применение наложенного переменного тока может оказаться практически целесообразным.

В настоящем исследовании приводятся новые материалы, характеризующие изменение структуры и свойств электроосадков меди в зависимости от соотношения плотностей применяемых токов и частоты переменного тока. Эти данные способствуют выяснению механизма влияния переменного тока на процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния переменного тока на процесс электроосаждения меди была применена электрическая схема, описанная в опубликованной ранее работе одного из авторов [4].

Электроосаждение меди проводилось из растворов следующих составов:

I. $0{,}3N$ $CuSO_4$; $1N$ H_2SO_4; II. $1N$ $CuSO_4$; $1N$ H_2SO_4.

Температура электролита 18—20° С.

Анодом служили пластинки литой меди, в качестве катода использовалась полированная пластинка из меди размером 1 см². Электроосаждение проводилось в стеклянном сосуде без перемешивания электролита, объем которого был равен 0,5 л. Плотность постоянного тока ($D_{пост}$) изменялась от 1 до 5 А/дм². В процессе электролиза осуществлялось наложение на ячейку переменного тока, амплитуда которого, отнесенная к 1 дм² ($D_{пер}$), изменялась от 1 до 12,5 А/дм². Частота переменного тока изменялась от 20 до 8000 гц при помощи генератора звуковой частоты типа ЗГ-2.

Структура полученных в этих условиях осадков исследовалась методами металлмикроскопии (шлифы срезов, параллельных и перпендикулярных поверхности осадка) и рентгенографии. В процессе осаждения измерялся потенциал катода при помощи компенсационного метода.

Контроль результирующей кривой тока для всех соотношений, применяемых при электроосаждении токов $D_{пер}/D_{пост}$, проводился при помощи шлейфового осцилло-

графа. На рис. 1 показана результирующая кривая в том случае, когда амплитуда переменного тока равнялась постоянному току. Как видно из осциллограммы, результирующий ток пульсирует, не меняя своего направления. На рис. 2 представлена кривая для случая, когда амплитуда наложенного переменного тока больше, чем постоянный ток $D_{пер}/D_{пост} = 1{,}5$; в этом случае ток периодически в течение некоторого промежутка времени течет в обратном направлении.

Наложение переменного тока сильно сказывается на процессе электрокристаллизации меди, меняя как структуру, так и связанные с нею свой-

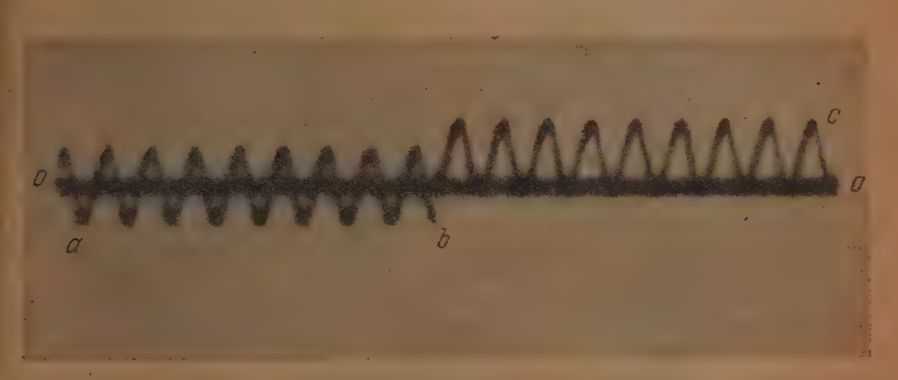


Рис. 1. Осциллограмма для случая наложения токов равных амплитуд ($D_{пер}/D_{пост}=1$). *0—0* — нулевая линия; *ab* — переменный ток, проходящий через ячейку; *b* — момент включения, равного ему по величине постоянного тока; *bc* — суммарный ток (пульсирующий)

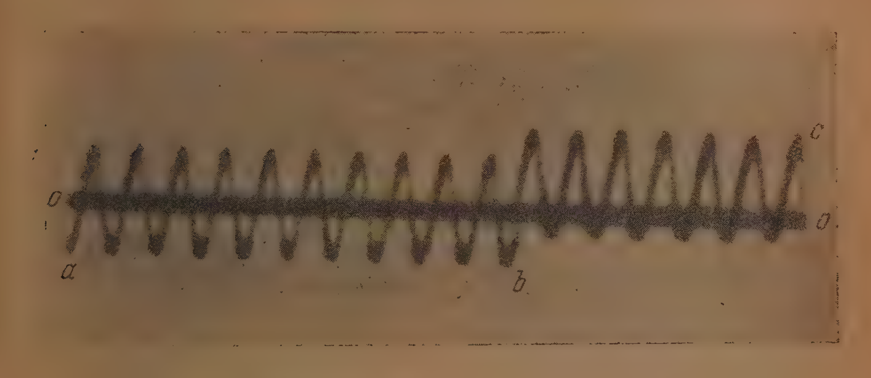


Рис. 2. Осциллограмма для случая наложения токов неравных амплитуд ($D_{пер}/D_{пост} = 1{,}5$). *0—0* — нулевая линия; *ab* — переменный ток, проходящий через ячейку; *b* — момент включения постоянного тока; *bc* — суммарный ток (с «анодной составляющей»)

ства осадка. На рис. 3 представлена фотография поверхности осадка меди, полученного из раствора 0,3 *N* $CuSO_4$ и 1*N* H_2SO_4, при плотности постоянного тока 2,5 А/дм^2. На фоне достаточно однородного осадка обнаруживаются некоторые неровности (шишки), образование которых можно полностью предотвратить наложением переменного тока (50 гц) с амплитудой, равной величине действующего постоянного тока (рис. 4.) Еще нагляднее это видно на рис. 5 и 6 при соответственно больших токах, как постоянном (5 А/дм^2), так и переменном (5 А/дм^2). Подобное улучшение качества осадка под влиянием переменного тока наблюдается также в растворе состава II, хотя и в несколько меньшей степени.

При микроскопическом исследовании шлифов срезов, параллельных и перпендикулярных поверхности осадков, показанных на рис. 3 и 4, 5 и 6, не обнаружено какого-либо заметного влияния наложения переменного тока на размеры кристаллов. Осадки во всех случаях оказывались крупнокристаллическими.

При исследовании осадков меди, полученных в условиях наложения переменного тока такой величины, при которой возможно периодическое протекание тока в обратном направлении, обнаружилось существенное уменьшение размеров зерен, изменение внешнего вида осадков, приобретающих темнокрасный цвет. Качество осадков ухудшается при этом за счет увеличения рыхлости. На рис. 7 приводится фотография шлифа среза осадка, параллельного поверхности; осадок получен при плотности постоянного тока 1 А/дм². Как видно из рисунка, осадок имеет крупнокристалическое строение. На рис. 8 представлена фотография таким же образом изготовленного шлифа осадка, полученного при наложении на постоянный ток плотностью 1 А/дм² переменного тока с $D_{пер} = 2$ А/дм², т. е. при отношении $D_{пер}/D_{пост.} = 2$; частота наложенного тока 20 гц. Как видно из рисунков, во втором случае размеры зерен осадков значительно меньше, увеличилась и рыхлость осадка.

Интересно отметить, что для получения подобного эффекта уменьшения размера кристаллитов при более высоких плотностях постоянного тока (больше 2,5 А/дм²) требуется и большее отношение $D_{пер}/D_{пост}$.

Наряду с изучением влияния на структуру соотношений применяемых токов было изучено также влияние частоты переменного тока. На рис. 9, 10 и 11 представлены фотографии шлифов осадков, полученных при тех же условиях электролиза, что и осадков на рис. 8, за исключением того, что частота применяемого переменного тока была увеличена (соответственно 500, 1000 и 5000 гц). Из представленных рисунков видно, что с повышением частоты переменного тока исчезает его влияние на структуру, и переменный ток с частотой 5000 гц не оказывает никакого влияния на строение осадков (ср. рис. 7 и 11).

Представляло интерес выяснить причины изменения цвета и разрыхления осадков меди в тех случаях, когда в итоге наложения переменного тока электрод периодически в течение коротких промежутков времени работает в качестве анода.

Предполагаемое некоторыми авторами появление в осадке в этих условиях окислов меди было проверено нами при помощи снятия рентгенограмм по методу Дебая. В литературе имеются указания [5] на то, что при помощи рентгеноструктурного анализа можно обнаружить уже 0,5% Cu_2O в меди.

В наших исследованиях образцы получались осаждением меди на никелевой проволоке в условиях наложения переменного тока с амплитудой, большей чем величина постоянного тока. На рентгенограммах, полученных от таких свежеприготовленных рыхлых, красных осадков, не было обнаружено линий закиси или окиси меди. Интересно отметить, что после пребывания этих образцов на воздухе в течение 10—14 час. на рентгенограмме появляются и линии закиси меди.

Для окончательного решения вопроса о причине образования рыхлых красных осадков меди при наложении переменного тока с $D_{пер}/D_{пост} > 1$ нами была исследована природа осадков, возникающих в процессе электролиза, осуществляемого с использованием только переменного тока. В литературе имеются указания [6] на возможность выделения незначительных количеств металла при электролизе переменным током.

Как показали наши опыты, при использовании переменного тока больших амплитуд (20 А/дм²) на электродах действительно образуется небольшое количество темнокрасного порошка. Однако и в этих случаях на рентгенограммах от порошка обнаруживаются только линии металлической меди. Использование никеля в качестве электрода позволяло

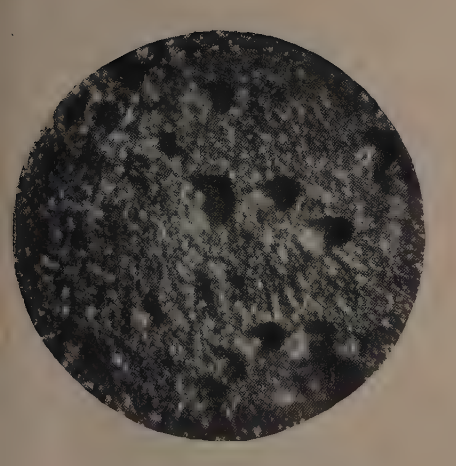


Рис. 3. Поверхность осадка меди $D_{пост} = 2,5$ А/дм²; ×40

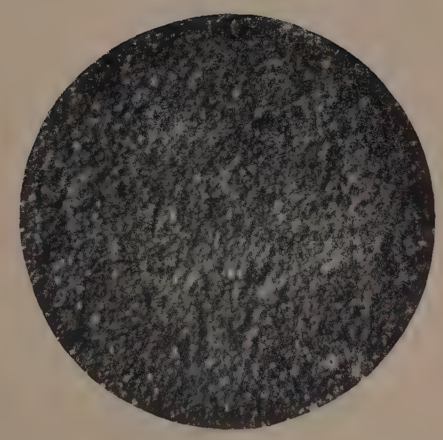


Рис. 4. Поверхность осадка меди $D_{пост} = 2,5$ А/дм²; $D_{пер} = 2,5$ А/дм²; ×40

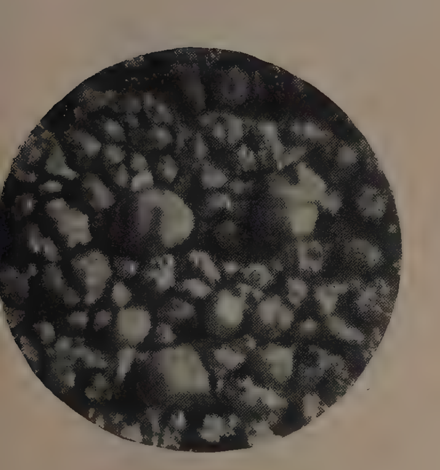


Рис. 5. Поверхность осадка меди $D_{пост} = 5$ А/дм²; ×40

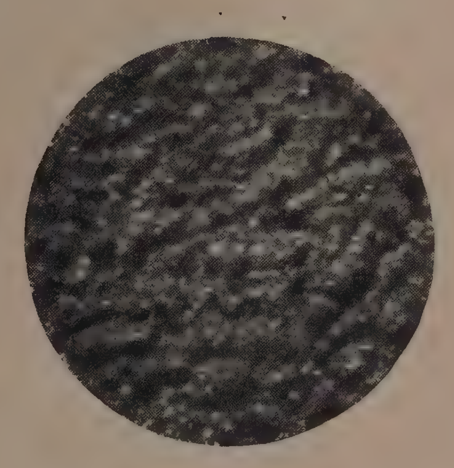


Рис. 6. Поверхность осадка меди $D_{пост} = 5$ А/дм²; $D_{пер} = 5$ А/дм²; ×40

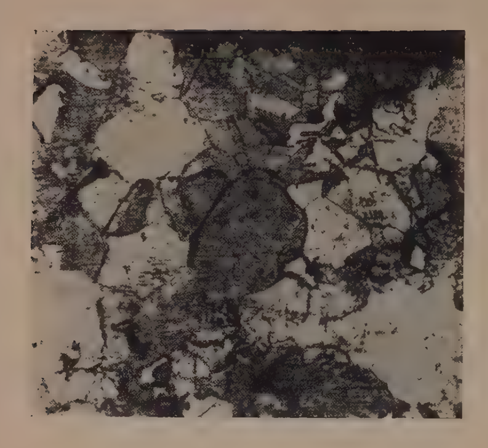


Рис. 7. Шлиф осадка меди; срез, параллельный поверхности; $D_{пост} = 1$ А/дм²; $\times 275$

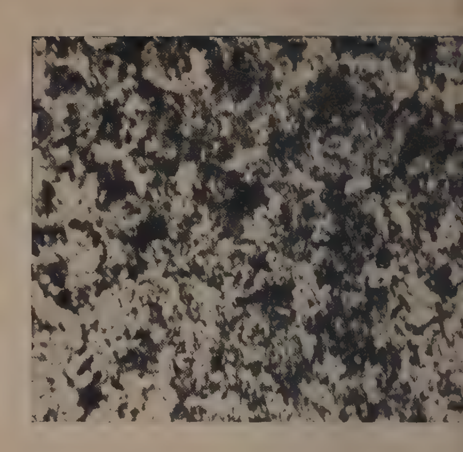


Рис. 8. Шлиф осадка меди; срез, паралле ный поверхности; $D_{пост} = 1$ А/дм²; $D_{пер} =$ А/дм²; частота 20 гц; $\times 275$

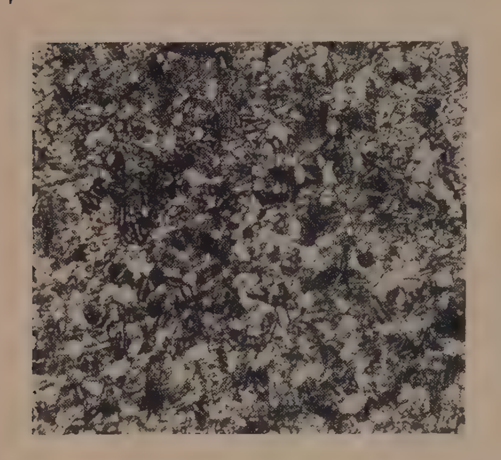


Рис. 9. Шлиф осадка меди: срез, параллельный поверхности; $D_{пост} = 1$ А/дм², $D_{пер} = 2$ А/дм², частота 500 гц; $\times 275$

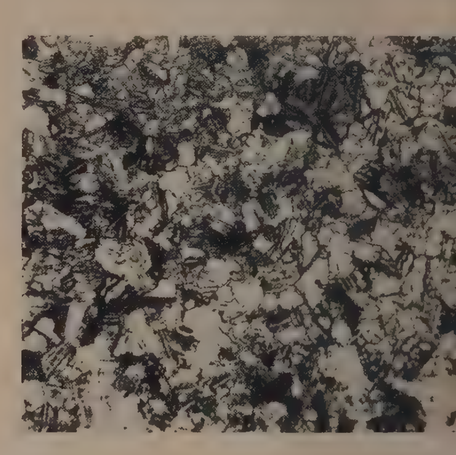


Рис. 10. Шлиф осадка меди; срез, паралле ный поверхности; $D_{пост} = 1$ А/дм². $D_{пер} =$ А/дм²; частота 1000 гц; $\times 275$

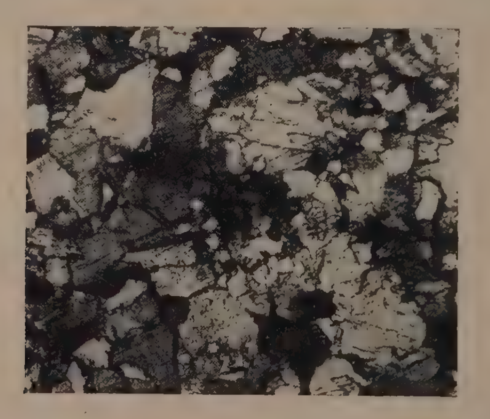


Рис. 11. Шлиф осадка меди; срез, параллельный поверхности; $D_{пост} = 1$ А/дм²; $D_{пер} = 2$ А/дм²; частота 5000 гц; $\times 275$

однозначно отнести появление на рентгенограмме линий меди за счет осажденного порошка. Таким образом, данные рентгеноструктурного анализа окончательно убедили нас в том, что рыхлость и красный цвет осадков меди, получаемых при наложении переменного тока больших амплитуд, не связаны с включением в них закиси меди.

С целью выяснения механизма влияния переменного тока на структуру нами производилось исследование зависимости потенциала катода от амплитуды и частоты переменного тока. В соответствии с данными предыдущих исследований [1, 2] было установлено, что при наложении переменного тока потенциал электрода облагораживается. Смещение потенциала оказывается тем больше, чем выше амплитуда применяемого переменного тока. По мере повышения частоты переменного тока его влияние на потенциал электрода уменьшается и при частоте примерно 1500 гц совершенно исчезает.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, в последнее время широкое распространение [7] получает метод улучшения качества медных покрытий, получаемых из цианистых растворов, основанный на применении реверсивного тока, с различной длительностью действия тока в обратном направлении (например, $100_{\text{кат}}: 1_{\text{анод}}$ или $10_{\text{кат}}: 1_{\text{анод}}$ и др.). Как показало настоящее исследование, в случае кислых электролитов наложение переменного тока в соотношении, приводящем также к периодическому протеканию тока в обратном направлении $D_{\text{пер}}/D_{\text{пост}} > 1$, никакого улучшения в свойствах осадков не вызывает. Вместе с тем результаты проведенных исследований оказались весьма полезными для вскрытия механизма образования рыхлых красных осадков меди.

Приведенные выше результаты рентгенографического исследования показали, что красный цвет и рыхлость осадков, получаемых при наложении переменного тока, не могут быть объяснены нарушением процесса кристаллизации меди за счет образования закиси меди.

При анализе вопроса о причинах отмеченного влияния переменного тока возникает возможность связать рыхлость осадков с нарушением нормального роста кристаллов за счет выделения на них порошкообразной меди в результате протекания реакции:

$$2Cu^{+} \rightarrow Cu + Cu^{++}. \quad (1)$$

Известно [8,9], что эта реакция, протекающая в определенных условиях, может приводить к осаждению меди в высокодисперсной форме как в объеме раствора, так и на металлической поверхности электрода. Условием, благоприятным для протекания реакции (1), является увеличение концентрации ионов закисной меди. Вместе с тем известно, что в 1 *М* растворе медного купороса устанавливается равновесие, при котором концентрация ионов меди Cu^{+} достигает $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ г/л. Это равновесие сдвигается в сторону увеличения концентрации ионов закисной меди под влиянием увеличения общей концентрации Cu^{++} и повышения температуры электролита. При анализе вопроса об изменении условий у электрода в период работы его в качестве анода в первую очередь обращает на себя внимание возможность значительного повышения концентрации Cu^{++} в непосредственно примыкающем к электроду слое раствора вследствие ограниченной скорости отвода (диффузии) ионов Cu^{++}; согласно вышеуказанному, это сопровождается увеличением, концентрации ионов Cu^{+}. Возможность же окисления Cu^{+} в Cu^{++} в этих условиях требует более высокой анодной поляризации. В итоге, во время работы электрода как анода, в растворе накапливаются ионы Cu^{+}, которые в дальнейшем, уже в процессе катодной поляризации,

оказываются в количестве, превышающем равновесное. В результате реакция (1) будет протекать слева направо, приводя к выделению мелкодисперсной меди. В случае электрохимического осаждения меди из ионов одновалентной меди получается всегда рыхлый осадок.

Таким образом, на основании вышеизложенного, предположение о влиянии порошкообразной меди, образующейся согласно рассмотренному уравнению (1), на формирование кристаллов осадков меди представляется в достаточной мере убедительным.

В согласии с заключением о роли Cu^{+} в образовании рыхлых осадков под влиянием переменного тока больших амплитуд находятся и данные о влиянии переменного тока на потенциал.

Как отмечено выше, потенциал становится более положительным в соответствии с происходящими изменениями в составе приэлектродного слоя раствора.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при осаждении меди из сернокислых электролитов наложение переменного тока с амплитудой, равной величине постоянного тока, проходящего через ячейку, приводит к сглаживанию поверхности осадка, не влияя на размеры составляющих его кристаллитов.

2. Применение переменного тока 20—50 гц с $D_{пер}/D_{пост} > 1$ приводит к образованию рыхлых мелкокристаллических осадков красного цвета; с увеличением частоты влияние переменного тока постепенно уменьшается и при частоте 5000 гц эффект полностью исчезает, и возникающий осадок имеет тот же вид и строение, что и в отсутствие переменного тока.

3. Исследование рентгенограмм, полученных методом Дебая от рыхлых осадков, возникающих при $D_{пер}/D_{пост} > 1$, не подтвердило наличия в них закиси меди; на рентгенограммах, полученных от порошка, образующегося на электроде при использовании для электролиза только переменного тока, также обнаружены лишь линии металлической меди.

4. На основе данных исследования высказано предположение о том, что причиной высокой дисперсности, рыхлости и красного цвета осадков является не образование закиси меди, а нарушение процесса роста кристаллов за счет выделения высокодисперсного порошка меди.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев и Н. Т. Кудрявцев, Zs. f. Elektrocb., 38, 131, 1932.
2. В. И. Скирстымонская, Журн. прикл. химии, 10, 617, 1937.
3. А. Н. Сысоев, В. Г. Черненко, Тр. Харьк. политехн. ин-та, 1, 88, 1952.
4. А. Т. Ваграмян и А. А. Сутягина, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 410, 1952.
5. F. Foerster, Elektrochemie Wässerriger Losungen, Leipzig, 1922, стр. 310; М. В. Мальцев, Рентгенография металлов, Металлургиздат, 1952, стр. 194.
6. A. N. Kappawna a. K. M. Joshi, Journ. Ind. Chem. Soc., 29, 211, 1952.
7. Г. Т. Бахвалов, Тр. Всесоюзн. конфер. по теорет. и прикл. электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949; А. И. Левин и В. М. Новаковский, Журн. прикл. химии, 25, 974, 1952.
8. П. П. Федотьев, Электрометаллургия, вып. 1, 19, 1921.
9. W. Borchers, Elektrométallurgie, III Aufl., 1903, стр. 198.

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц

Значение дилатометрических измерений для решения основных вопросов теории критических явлений было уже показано в работах авторов [1—3]. Но при исследовании критических явлений, как ни в какой другой области, ошибочные теории слишком часто подтверждались неправильными экспериментальными данными. Поэтому авторы считают необходимым сравнительно подробно изложить примененную ими методику эксперимента и полученные результаты.

МЕТОДИКА ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Термостат (рис. 1) представлял собой наполненный водой ящик из нержавеющей стали емкостью 50 л со смотровым окном на передней стенке. Термостат был изолирован асбеститом. засыпанным между ящиком и внешним деревянным кожухом.

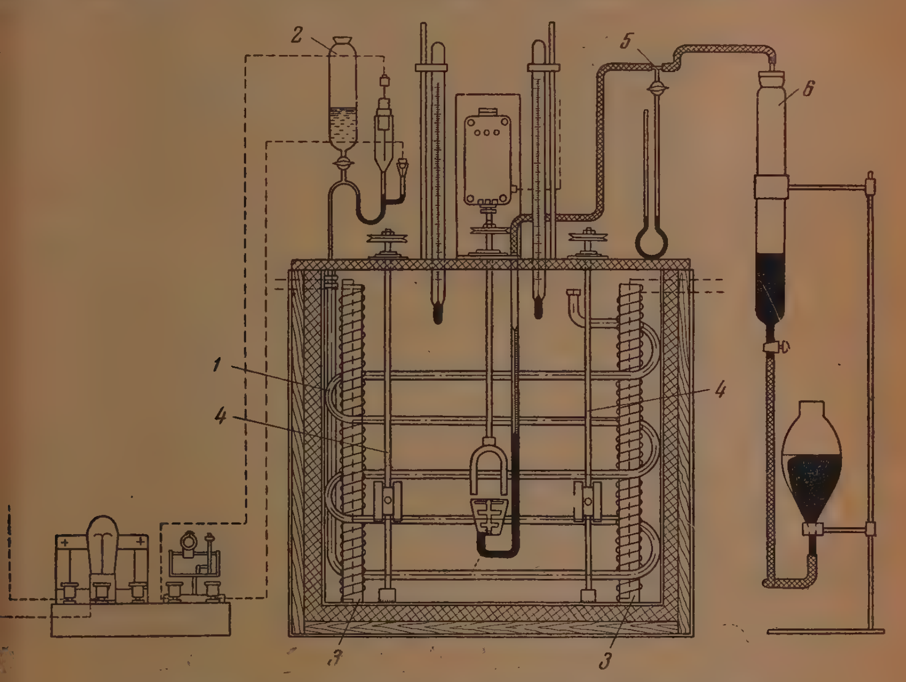


Рис. 1. Термостат. *1* — терморегулятор; 2 — головка терморегулятора; *3* — электросвеча; *4* — мешалка; *5* — манометр; *6* — напорный сосуд

Толуоловый терморегулятор *1* выполнен в виде медного змеевика (трубка диаметром 7 мм с толщиной стенок 0,8 мм), емкостью 500 см³, распределенного во всем объеме термостата. Терморегулятор имел припаянную стеклянную головку *2* с капилляром диаметром 0,5 мм и был снабжен электронным реле. Нагрев воды производился электросвечами *3* при силе тока 0,2—0,3 А. Холодильник термостата расположен на его задней стенке (на рис. 1 не показан). Перемешивание воды в термостате осуществлялось

двумя пропеллерными мешалками *4*. Точность поддержания температуры воды составляла ±0,001—0,002° С. Термостат плотно закрывался крышкой, на которой было смонтировано приспособление для мешалки дилатометра.

Температура воды измерялась ртутным термометром с ценой деления 0,1° С с точностью ±0,05° С. Изменение температуры измерялось с точностью ±0,001—0,002° С метастатическим термометром со шкалой 5° С и ценой деления 0,01° С (отсчет показаний производился через лупу). В показания термометров вносились поправки на выступающие столбики ртути. В показания метастатического термометра, кроме того, вносилась поправка на цену деления его шкалы в различных температурных интервалах.

Дилатометр (рис. 2) из стекла «пирекс» состоял из резервуара *1*, соединительной трубки *3* и измерительного капилляра с делениями *4*, заканчивающегося шлифом *5*. Дилатометр был снабжен стеклянной мешалкой *2*, в которую был впаян железный

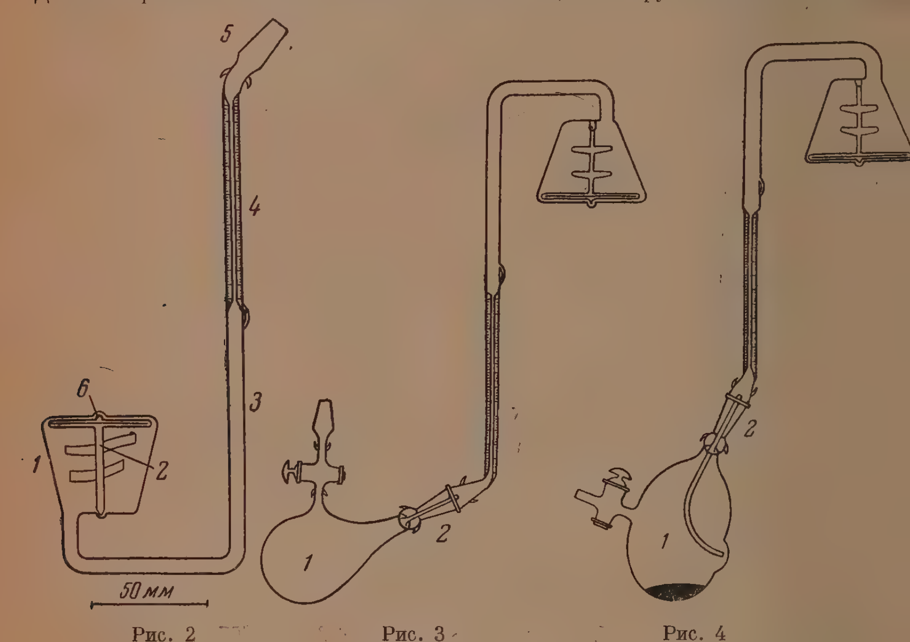


Рис. 2 Рис. 3 Рис. 4

Рис. 2. Дилатометр. *1* — резервуар; *2* — мешалка; *3* — соединительная трубка; *4* — измерительный капилляр; *5* — шлиф; *6* — якорек

Рис. 3. Заполнение дилатометра раствором. *1* — сосуд, *2* — шлиф

Рис. 4. Заполнение дилатометра ртутью. Откачка. *1* — сосуд, *2* — шлиф

якорек *6*. Мешалка приводилась в движение подковообразным магнитом, помещенным в термостате над резервуаром дилатометра и вращаемым мотором. Число оборотов мешалки можно было изменять.

Мешалка является существеннейшей, неотъемлемой частью дилатометра. Более пятидесяти лет назад А. Г. Столетов при обсуждении критических явлений писал: «Дело объясняется тем, что мы имеем перед собой не равновесие, а затрудненное и медленное приближение к равновесию и не дожидаемся конца процесса, а потому не имеем права прилагать сюда те заключения, которые войдут в силу только по достижении равновесия» [4]. Печальный опыт многочисленных исследований показал, что без перемешивания измерения термодинамических величин вблизи критической точки могут дать только весьма сомнительные результаты. Проблема критических явлений, по меткому замечанию А. Г. Столетова, «продолжает служить складочным местом всяческих недоразумений» [4].

Весь исследуемый раствор должен тщательно перемешиваться; поэтому он во время измерений находился только в резервуаре дилатометра. Соединительная трубка и капилляр были заполнены ртутью. Мы считаем недостатком методики американских исследователей [5], что в их опытах исследуемый раствор находился и в капилляре дилатометра, где он не мог перемешиваться.

Дилатометр заполнялся при помощи набора специальных сосудов с нормальными шлифами, к которым подходил шлиф дилатометра.

После дегазации раствора в сосуде *1*, к которому присоединен дилатометр (рис. 3), сосуд вместе с дилатометром при закрытом кране сосуда отъединялся от вакуумной

установки. Поворачивая всю систему и открывая постепенно кран сосуда *1* на атмосферу, переливали раствор из сосуда *1* в дилатометр. Чтобы избежать соприкосновения раствора со смазкой, шлиф *2* имел внутри узкую трубочку, входившую в шлиф дилатометра.

Следующей операцией было заполнение дилатометра ртутью. Вся исследуемая жидкость должна находиться только в резервуаре дилатометра, поэтому соединительная трубка и капилляр должны быть перед заполнением ртутью осушены. С этой целью дилатометр откачивался на вакуумной установке при охлаждении льдом резервуара с раствором и одновременном подогреве соединительной трубки и капилляра дилатометра.

Сосуд *1* (рис. 4) заполнялся перегнанной и дегазированной ртутью и присоединялся к вакуумной установке таким образом, чтобы вся ртуть находилась в нижней части сосуда. К шлифу *2* сосуда *1* присоединялся дилатометр, и при охлаждении льдом содержимого дилатометра прибор откачивался до остаточного давления не более

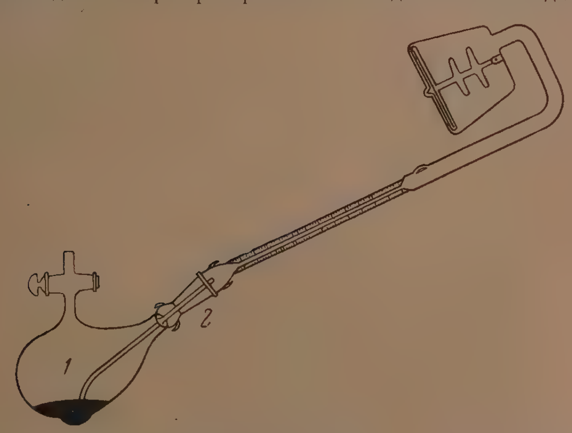


Рис. 5. Заполнение дилатометра ртутью. *1* — сосуд, *2* — шлиф

1 мм рт. ст. Затем сосуд вместе с дилатометром отъединялся от вакуумной установки. При положении прибора, представленном на рис. 5, через кран сосуда осторожно впускался воздух. Ртуть при этом выдавливалась из сосуда в соединительную трубку дилатометра. При достижении ртути последнего перед резервуаром отрезка соединительной трубки производились одновременно быстрое открытие крана (для полного сообщения прибора с атмосферой) и поворот таким образом, чтобы дилатометр принял нормальное вертикальное положение — шлиф вверху. Таким путем удавалось заполнить всю соединительную трубку и капилляр сухой ртутью.

Дилатометр, заполненный раствором и ртутью, после опыта взвешивался, ртуть из дилатометра выливалась во взвешенный бюкс, многократно промывалась дистиллированной водой, высушивалась при температуре 40—50° С и взвешивалась. По разности весов заполненного дилатометра и ртути определялся вес исследуемого раствора. Взвешивание производилось с точностью ± 0,0002 г, причем применялся метод двойного взвешивания; веса пустого и наполненного дилатометра приводились к весу в вакууме по методике Д. И. Менделеева [6].

Перемещение уровня ртути в капилляре при изменении объема системы определялось катетометром с точностью ±0,2 мм. При диаметре капилляра 1,7 мм и точности отсчета уровня ртути в капилляре ±0,2 мм мы могли измерить суммарный объем системы с точностью ±0,5 мм³. При объеме дилатометра ∼63 см³ это дает точность измерения удельного объема $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ см³/г.

Для обеспечения такой точности измерений необходимо было учитывать изменения объема дилатометра из-за расширения стекла при пагревании и из-за изменения столба ртути в капилляре.

Объемный коэффициент расширения стекла дилатометра мы определяли по объемам бидестиллата и ртути, залитых в дилатометр описанным выше способом, при различных температурах. Измерения производились таким же методом и с той же точностью, что и измерения объемов исследуемых растворов. Среднее значение коэффициента расширения стекла дилатометра, вычисленное на основании полученных данных, равно $1{,}02 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1}, что вполне согласуется с литературными данными [7].

При измерениях объемов жидких систем при различных температурах столб ртути в капилляре дилатометра менялся обычно на 70—80 мм. Такое изменение давления на стенки дилатометра вызывало изменение его объема, выходившее за пределы погрешности наших измерений. Так, изменение давления на 60 мм рт. ст. перемещало уровень ртути на 1 мм. Для исключения этой ошибки в измерениях мы вели опыты при постоянном давлении на внутренние стенки дилатометра. Для этого шлиф дилатометра

соединялся с ртутным манометром 5 и напорным сосудом с ртутью 6 (рис. 1) и над поверхностью ртути в капилляре создавалось разрежение, равное изменению высоты столба ртути от нулевого деления.

Калибровку капилляра мы производили одновременно с определением объемного коэффициента расширения дилатометра. Мы замечали температуры, которым соответствовали разные уровни ртути в капилляре при данном заполнении дилатометра. На рис. 6 приведены данные калибровки капилляра при четырех заполнениях дилатометра и, следовательно, в четырех различных интервалах температуры. Разброс экспериментальных точек не превышал ±0,5—0,6 мм³, что вполне соответствует предположительной точности измерений удельных объемов ±1·10⁻⁵ см³/г.

Методика дилатометрических измерений сводилась к следующему. Наполненный дилатометр закреплялся в специальном штативе в термостате и сообщался с приспособлением для регулирования давления над поверхностью ртути в капилляре. Перед

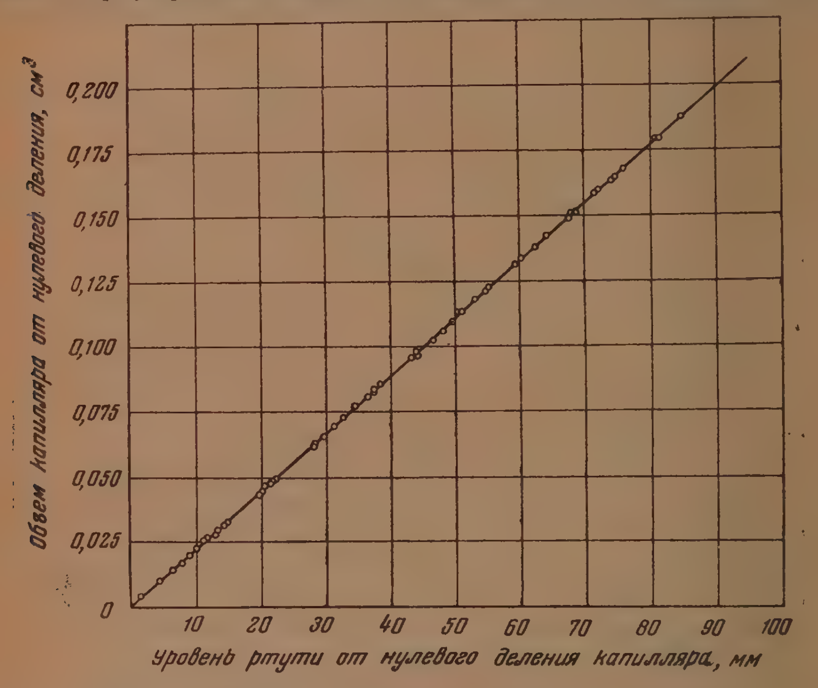


Рис. 6. Калибровочная кривая для капилляра дилатометра

замером уровня ртути в капилляре дилатометра над поверхностью ртути устанавливалось соответствующее разрежение. Содержимое дилатометра перед первым при данной температуре замером тщательно и продолжительно перемешивалось. Замеры при продолжающемся перемешивании повторялись через каждые 10—15 мин. О достижении равновесия можно было судить по постоянству уровня ртути в капилляре дилатометра. Равновесие проверялось также по воспроизводимости результатов, полученных при подъеме и понижении температуры.

Объектами наших исследований были системы фенол — вода (система с верхней критической точкой) и триэтиламин — вода (система с нижней критической точкой). Для этих систем были измерены удельные объемы растворов различных составов в зависимости от температуры в гомогенной и гетерогенной областях. Так как температурная зависимость удельных объемов в гомогенной области отличается от температурной зависимости удельных объемов в гетерогенной области, то на экспериментальных кривых удельный объем — температура наблюдаются переломы при пересечении пограничной кривой. По этим переломам можно вычислить скачки производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ (x_2 — весовая доля растворенного вещества) при переходе системы из гетерогенного состояния в гомогенное, или наоборот. Значение скачка этой производной в критической точке дает возможность судить о форме пограничной кривой для данной системы.

СИСТЕМА ФЕНОЛ — ВОДА

Для иссследования был использован химически чистый фенол, дважды перегнанный под вакуумом. Второй перегонке подвергалась только половина фракции, постоянно кипящей при первой перегонке. Для работы использовалась средняя фракция дважды перегнанного продукта. Перегнанный фенол сохранялся в отдельных запарафинированных бюксах в таких количествах, чтобы при приготовлении раствора можно было использовать все содержимое бюкса. Вода для приготовления растворов была дважды перегнанной. Анализ исходных растворов производился бромид-броматным методом [8].

Составы растворов, залитых в дилатометр для исследования, мы не могли определить непосредственно, так как заполнение и разгрузка дилатометра производились под вакуумом. Поэтому в тех случаях, когда мы работали с составами, отличными от критического, мы определяли их по температуре перехода системы из гетерогенного состояния в гомогенное, и наоборот. Температурную «вилку» между температурами исчезновения и появления фазы мы доводили в своих наблюдениях до 0,05° С. По данным о равновесии в системе фенол — вода [9] определялся состав системы, соответствовавший наблюдаемой температуре перехода. В тех случаях, когда работа велась с составами, близкими к критическому, и наблюдения не могли производиться с достаточной точностью, мы определяли плотность гомогенного раствора при 70° С и сравнивали с данными той же работы [9].

Таблица 1

Удельные объемы системы фенол — вода в см³/г

Температура, °С	Удельный объем	Температура °С	Удельный объем
	14,8 вес. % фенола		
		57,82	1,00743
55,11	1,00580	58,04	1,00756
55,29	1,00591	58,25	1,00770
55,58	1,00608	58,70	1,00797
56,03	1,00636	59,21	1,00828
56,10	1,00640	59,48	1,00844
56,44	1,00660	59,71	1,00859
56,78	1,00681		
56,90	1,00688		
57,01	1,00694		
57,26	1,00710		
57,35	1,00715		
	15,35 вес. % фенола		
56,26	1,00517	58,03	1,00624
56,42	1,00527	58,59	1,00658
56,71	1,00544	58,64	1,00661
56,91	1,00557	58,99	1,00686
56,97	1,00559	59,59	1,00722
57,21	1,00574	59,73	1,00729
57,46	1,00589	60,16	1,00758
57,71	1,00605	60,61	1,00785
57,94	1,00619		
	21,20 вес. % фенола		
62,15	1,00614	64,58	1,00781
62,73	1,00653	64,64	1,00786
63,13	1,00679	64,92	1,00803
63,32	1,00694	65,29	1,00829
63,74	1,00723	65,70	1,00857
63,94	1,00736	65,77	1,00861
64,12	1,00748	66,06	1,00882
64,52	1,00777	66,11	1,00885
	34,80 вес. % фенола		
64,07	1,00182	66,61	1,00372
64,62	1,00224	66,84	1,00390

Температура °С	Удельный объем	Температура °С	Удельный объем
65,24	1,00272	67,42	1,00432
65,54	1,00294	67,94	1,00470
65,83	1,00316	68,39	1,00504
66,40	1,00357		
	49,20 вес. % фенола		
62,71	0,99437	63,94	0,99535
62,78	0,99442	64,09	0,99546
63,10	0,99469	64,15	0,99551
63,29	0,99481	64,47	0,99575
63,34	0,99487	64,88	0,99608
63,70	0,99515	65,10	0,99625
63,73	0,99517	65,34	0,99643
		65,85	0,99683
		66,32	0,99719
	55,15 вес. % фенола		
58,59	0,98808	60,28	0,98939
58,82	0,98826	60,39	0,98950
59,20	0,98857	60,47	0,98955
59,38	0,98871	60,70	0,98974
59,62	0,98889	60,98	0,98994
59,64	0,98891	61,24	0,99014
59,70	0,98896	61,25	0,99015
59,79	0,98902	61,61	0,99043
59,81	0,98904	61,79	0,99056
59,89	0,98910	61,86	0,99061
60,14	0,98927	61,88	0,99062
60,22	0,98934	61,92	0,99067
	55,45 вес. % фенола		
57,74	0,98724	59,95	0,98898
57,75	0,98726	60,22	0,98920
58,30	0,98768	60,47	0,98939
59,13	0,98833	60,67	0,98954
59,34	0,98850	60,92	0,98973
59,54	0,98866	61,05	0,98984
59,71	0,98879	61,51	0,99019

Мы определили удельные объемы системы фенол — вода с содержанием 34,8 вес. % фенола, т. е. для состава, близкого к критическому [9] (34,6 вес. % фенола), и для составов: 14,80; 15,35; 21,20; 49,20; 55,15 и 55,45 вес. % фенола (табл. 1).

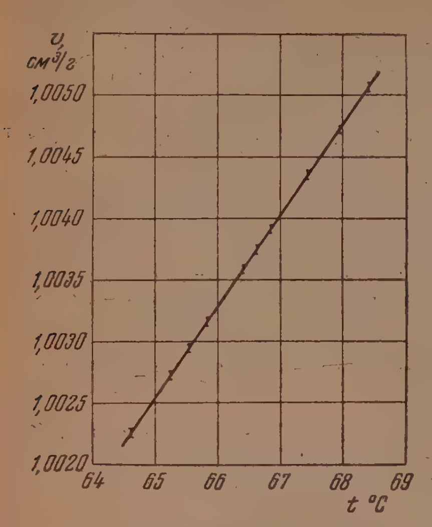


Рис. 7. Удельный объем системы фенол—вода с содержанием 34,80 вес, % фенола

Полученные результаты показали, что при критическом составе системы значения удельных объемов в зависимости от температуры укладываются на одну общую прямую (рис. 7). Не обнаружен перелом на линии удельный объем — температура и для состава 21,20 вес. % фенола. Для остальных составов переломы вполне заметны (рис. 8). По данным табл. 1, были вычислены значения скачка производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ для указанных составов системы фенол—вода при переходе ее из гомогенного состояния в гетерогенное (табл. 2).

Термодинамический расчет [3] показал, что при точности наших измерений мы не могли обнаружить скачка $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ в критической точке.

Скачок производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ в критической точке для системы фенол — вода имеет малое, чо конечное значение. Из связи между формой

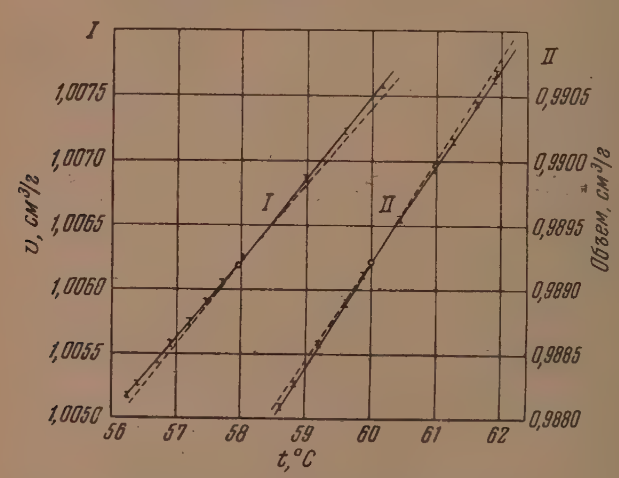


Рис. 8. Удельный объем системы фенол — вода. *I* — 15,35 вес. % фенола; *II* —55,15 вес. % фенола

Таблица 2

Содержание фенола, вес. %	14,80	15,35	21,20	34,80	49,20	55,15	55,45
Скачок см³/г °С	$-4\cdot10^{-5}$	$-4\cdot10^{-5}$	Не обнаружен		$+4\cdot10^{-5}$	$+5\cdot10^{-5}$	$+5\cdot10^{-5}$

пограничной кривой и скачком производной объема по температуре следует, что пограничная кривая вблизи критической точки для этой системы является параболой второй степени [3].

СИСТЕМА ТРИЭТИЛАМИН — ВОДА

Триэтиламин с маркой «для лабораторных работ», с содержанием 98% основного вещества, подвергался двукратной перегонке над плавленым КОН на ректификационной колонке с ~40 теоретическими тарелками. Второй перегонке подвергалась фракция, постоянно кипящая при первой перегонке. Для работы был использован средний погон второй перегонки. Третья перегонка не давала изменения состава и удельного веса продукта. Используемый для работы триэтиламин содержал по данным анализа 100±0,15% основного вещества и имел удельные веса, указанные в табл. 3. Наши измерения хорошо сходятся с данными работы [10] и отличаются от данных работы [11] приблизительно на $2\cdot10^{-3}$ г/см³.

Таблица 3

Температура, °C	17	18	20
Удельный вес триэтиламина г/см³	0,7292	0,7283	0,7264

Для приготовления водных растворов триэтиламина мы применяли свежеперегнанный бидестиллат.

При изучении данной системы было замечено, что присутствие даже следов углекислого газа, могущего попасть в раствор при соприкосновении его с воздухом, сильно понижает температуру расслоения растворов. Первоначальные предположения были подтверждены специальными визуальными наблюдениями за температурами расслоения растворов различной концентрации триэтиламина. Оказалось, что наиболее сильному влиянию углекислого газа подвержены концентрированные растворы. Следует отметить, что до сих пор в литературе не было никаких указаний на влияние углекислого газа на температуры расслоения системы триэтиламин — вода, хотя эта система служила объектом ряда исследований. Равновесная кривая, приведенная в работе [12], свидетельствует о том, что в этих исследованиях не было исключено влияние углекислого газа. Более правильный вид равновесных кривых был получен в работах [13—15], но в этих работах наблюдался большой разброс экспериментальных точек, связанный, повидимому, с влиянием углекислого газа на равновесие в этой системе.

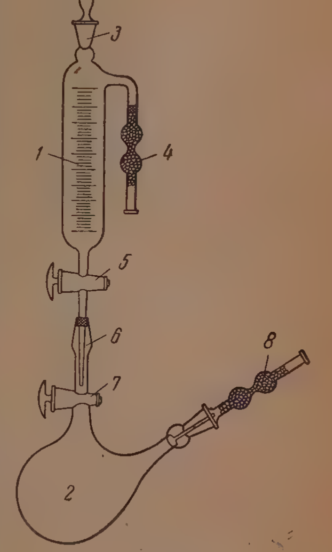


Рис. 9. Прибор для приготовления раствора триэтиламина. *1* — приемник, *2* — сосуд, *3*,*6* — шлиф, *4*, *8* — защитные трубки, *5*, *7* — краны

В связи с изложенным, при проведении дилатометрических измерений в системе триэтиламин — вода мы приняли специальные меры для предохранения растворов от воздействия на них лабораторного воздуха. Для этого используемый триэтиламин подвергался вторичной перегонке перед самым опытом и непосредственно в дозировочный сосуд. Все приборы предварительно продувались декарбонизированным воздухом. Входные отверстия применяемых сосудов были защищены трубками с КОН.

Водные растворы триэтиламина нужных концентраций готовились следующим образом. Чистый триэтиламин после второй перегонки собирался в специальный градуированный приемник *1* (рис. 9), соединенный через шлиф *3* с ректификационной колонкой и снабженный трубкой *4*, заполненной КОН. Приемник предварительно продувался декарбонизированным воздухом. Оттянутый конец приемника плотно вставлялся в шлиф *6* сосуда *2*, в котором находилось рассчитанное количество свежеперегнанного и дегазированного на вакуумной установке бидестиллата. К другому шлифу сосуда присоединялась трубка *8* с плавленым КОН. Открыв краны *5* и *7*, мы переливали необходимое количество триэтиламина из приемника в сосуд. Краны

работали без смазки. Приготовленный таким образом раствор дегазировался на вакуумной установке. Дальнейшие операции заполнения дилатометра раствором и ртутью аналогичны ранее описанным.

Концентрацию растворов триэтиламина мы определяли по удельным объемам данной системы. С этой целью были измерены удельные объемы специально приготовленных растворов различных концентраций триэтиламина при различных температурах (табл. 4).

Таблица 4

Удельный объем раствора триэтиламин — вода в см³/г

Весовая доля Et_3N	Температура °C					
	15,5	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0
0,054	—	—	—	—	1,0131	1,0132
0,116	—	1,0272	1,0275	1,0279	1,0282	1,0286
0,207	—	—	1,0496	1,0501	1,0508	—
0,276	—	—	—	1,0684	1,0693	—
0,309	1,0751	1,0758	1,0765	1,0773	1,0781	—
0,382	1,0949	1,0957	1,0965	1,0974	1,0983	—
0,386	1,0958	1,0966	1,0976	1,0985	1,0996	—
0,437	1,1100	1,1109	1,1118	1,1128	1,1139	—
0,485	1,1245	1,1255	1,1266	1,1276	1,1286	1,1297
0,494	1,1275	1,1284	1,1294	1,1303	1,1314	1,1327
0,535	1,1412	1,1423	—	1,1447	1,1455	1,1466
0,584	1,1593	1,1602	—	1,1620	1,1631	1,1642
0,589	1,1610	1,1620	1,1630	1,1640	1,1651	1,1662
1,000	—	—	—	1,3713	1,3723	1,3730

Определения удельных объемов мы производили в двухкапиллярном пикнометре с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ см³/г.

Анализы чистого триэтиламина и его водных растворов производились в присутствии индикатора бром-крезол из весовых бюреток титрованием серной кислотой. Погрешность анализов ±0,15%.

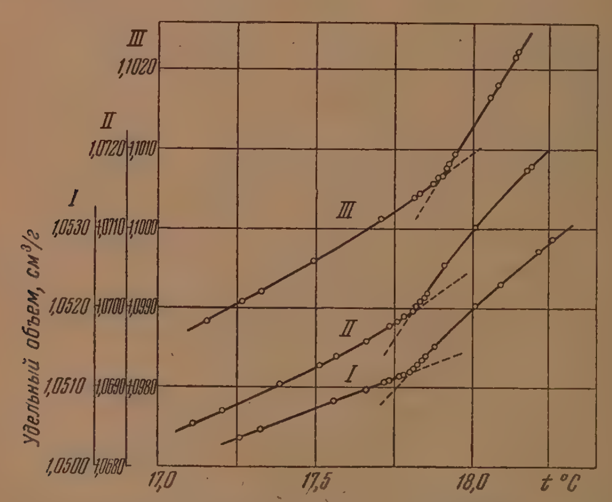


Рис. 10. Кривые $v - T$ для системы триэтиламин — вода. *I* — 20,7 вес.%; *II* — 27,6 вес.%; *III* — 38,6 вес.% триэтиламин

Данные дилатометрических измерений в гомогенной и гетерогенной областях существования системы триэтиламин — вода представлены в табл. 5.

Таблица 5

Удельные объемы системы триэтиламин — вода в см³/г

5,4 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
17,44	1,01309	18,60	1,01343
17,69	1,01316	18,84	1,01350
17,93	1,01323	19,34	1,01365
18,07	1,01327	19,71	1,01377
18,25	1,01332	20,09	1,01389
18,48	1,01339		

11,6 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
16,18	1,02729	18,11	1,02873
16,63	1,02759	18,35	1,02912
17,13	1,02794	18,37	1,02915
17,63	1,02830	18,54	1,02944
17,97	1,02855	18,85	1,02997
18,03	1,02861	18,91	1,03007
18,06	1,02866	19,04	1,03030
18,07	1,02869		

20,7 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
16,65	1,04963	17,79	1,05118
16,99	1,05005	17,81	1,05121
17,26	1,05037	17,82	1,05129
17,32	1,05047	17,84	1,05134
17,55	1,05080	17,85	1,05139
17,56	1,05082	17,88	1,05151
17,66	1,05097	18,01	1,05201
17,72	1,05106	18,09	1,05230
17,73	1,05108	18,21	1,05272
17,77	1,05114	18,25	1,05287
17,78	1,05116		

27,6 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
17,00	1,06834	17,81	1,06996
17,11	1,06854	17,82	1,07002
17,39	1,06904	17,83	1,07004
17,51	1,06928	17,84	1,07009
17,56	1,06939	17,85	1,07017
17,66	1,06958	17,92	1,07054
17,74	1,06977	18,02	1,07102
17,76	1,06983	18,17	1,07175
17,78	1,06989	18,18	1,07179

38,6 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
17,15	1,09882	17,90	1,10067
17,27	1,09906	17,91	1,10076
17,32	1,09920	17,92	1,10081
17,49	1,09958	17,94	1,10093
17,71	1,10011	18,05	1,10166
17,81	1,10040	18,08	1,10181
17,83	1,10044		
17,88	1,10058		
17,89	1,10063		

48,5 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
17,56	1,12868	18,19	1,13026
17,75	1,12912	18,21	1,13036
17,90	1,12949	18,22	1,13049
17,99	1,12972	18,24	1,13056
18,08	1,12996	18,25	1,13065
18,11	1,13004	18,34	1,13128
18,14	1,13014	18,58	1,13278
18,17	1,13021		

58,4 вес. % триэтиламина

Температура, °C	Удельный объем	Температура, °C	Удельный объем
18,05	1,16478	18,71	1,16640
18,09	1,16488	18,72	1,16647
18,18	1,16507	18,73	1,16652
18,25	1,16525	18,74	1,16657
18,44	1,16571	18,84	1,16719
18,61	1,16614	18,86	1,66734
18,65	1,16625	18,97	1,16807
18 69	1,16634	19,08	1,16875
18,70	1,16637		

Таблица 6

Равновесие в системе триэтиламин — вода

Весовая доля триэтиламина	Температура, °C	Удельн. объем раствора, см³/г	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{гом} \cdot 10^3$ см³/г °C	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{гет} \cdot 10^3$ см³/г °C	$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) \cdot 10^3$ см³/г °C
0,054	18,35	1,0133	0,1	0,1	—
0,116	18,02	1,0286	0,7	1,7	1,0
0,207	17,81	1,0512	1,8	4,2	2,4
0,276	17,805	1,0699	2,3	5,2	2,9
0,386	17,90	1,1007	3,0	6,35	3,35
0,485	18,195	1,1304	2,7	6,5	3,8
0,584	18,81	1,1664	2,55	6,4	2,55

На экспериментальных кривых $v - T$ имеются резкие переломы в точках пересечения пограничной кривой (рис. 10). Для кривой *II* состав близок к критическому. По точкам перелома были найдены равновесные температуры и объемы растворов на пограничной кривой (табл. 6). Равновесная температура для раствора 5,4% триэтиламина найдена по исчез-

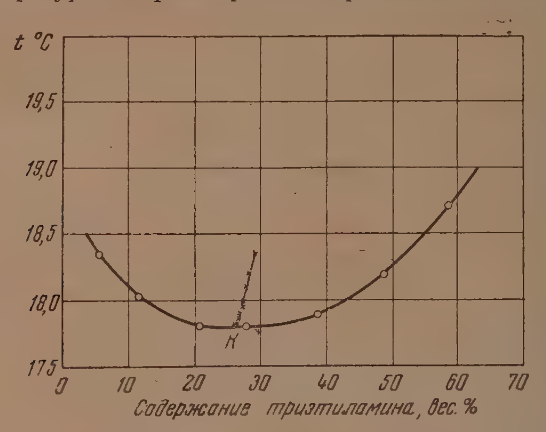


Рис. 11. Пограничная кривая $t - x_2$ для системы триэтиламин — вода

новению мениска. В нашем исследовании равновесные температуры, найденные визуально и по перелому кривых $v - t$, различались всего на несколько сотых градуса.

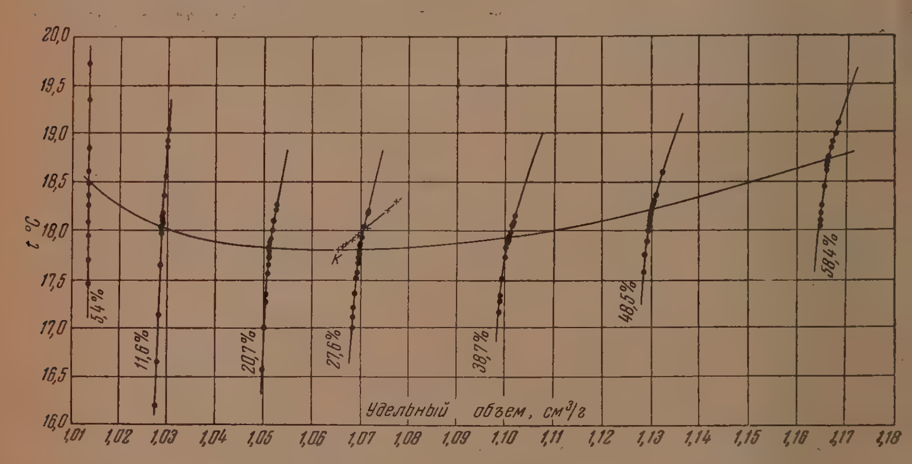


Рис. 12. Диаграмма $v - t$ для системы триэтиламин — вода

Пограничная кривая $t - x_2$ (рис. 11), вопреки общему мнению разных исследователей, не имеет вблизи критической точки плоского горизонтального участка.

На рис. 12 приведена диаграмма $v - t$ с линиями постоянных составов.

Критические константы для системы триэтиламин — вода вычислены по среднему диаметру: $t_k = 17{,}80 \pm 0{,}01$ °C; $x_2 = 0{,}261 \pm 0{,}002$; $v_k = 1{,}0656 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ см³/г. По данным различных авторов [12, 13, 15] критическая температура колеблется от 18,1 до 19,1° С, а критический состав от 34 до 52 вес. % триэтиламина.

По полученным данным вычислены производные $(\partial v/\partial T)$ на пограничной кривой для гетерогенной и гомогенной областей и скачки этой производной при переходе из гомогенного состояния в гетерогенное (табл. 6, рис. 13).

Интересно отметить большие коэффициенты термического расширения системы триэтиламин — вода, особенно, в гетерогенной области. В то время как коэффициенты расширения органических жидкостей порядка $1 \cdot 10^{-3}$ (°C)$^{-1}$, у растворов триэтиламин — вода с содержанием, например, 38 вес. % триэтиламина этот коэффициент равен $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ в гомогенной области и $5{,}8 \cdot 10^{-3}$ в гетерогенной области.

Скачок производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ в критической точке для этой системы имеет конечное значение, что свидетельствует о параболической форме пограничной кривой вблизи критической точки.

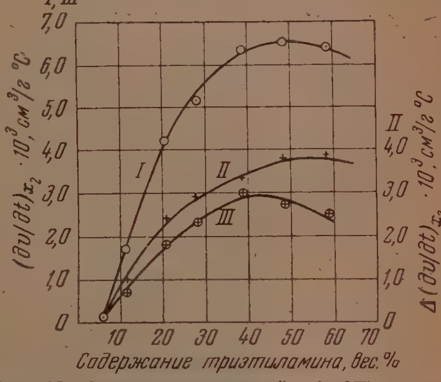


Рис. 13. Скачок производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ для системы триэтиламин—вода. I — $(\partial v/\partial T)_{p,x_2,\text{гет}}$; II — $(\partial v/\partial T)_{p,x_2,\text{гом}}$; III — $\Delta(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика дилатометрических измерений двойных жидких систем в критической области, дающая точность измерения $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ см³/г.

2. Для системы фенол — вода измерены удельные объемы в гомогенной и гетерогенной областях при различных температурах и скачки производной $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное.

3. Для системы триэтиламин — вода измерены удельные объемы в гомогенной и гетерогенной областях при различных температурах, определены пограничная кривая и критические параметры, вычислены производные $(\partial v/\partial T)_{p,x_2}$ на пограничной кривой для гомогенной и гетерогенной областей и скачки этой производной при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное.

4. Показано, что пограничные кривые вблизи критической точки для систем фенол — вода и триэтиламин — вода являются параболами второй степени.

Поступила
4.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.— Л., 1952.
2. И. Р. Кричевский, ДАН, 83, 435, 1952.
3. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Левинзон, ДАН, 94, 509, 1954.
4. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, т. I, Гостехтеоретиздат, М.— Л., 1939.
5. G. Jura, D. Fraga, G. Maki a. J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, № 1, 19, 1953.
6. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV, Изд-во АН СССР, Л., 1937.
7. G. W. Morey, Properties of Glass, N. Y. 1938.
8. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М.— Л., 1949.
9. O. R. Howell, Proc. Roy. Soc., A., 137, 418, 1932.
10. F. Kohler, Monatsh. f. Chem., 82, 913, 1951.
11. J. Timmermans et Hennaut-Roland, Journ. de chim. phys., 29, 529, 1932.
12. F. Guthrie, Phil. Mag., 18, 495, 1884.
13. V. Rothmund, Zs. phys. Chem., 26, 433, 1898.
14. J. Timmermans, Zs. phys. Chem., 58, 184, 1907.
15. R. T. Lattey, Journ. Chem. Soc. London., 91, part II, 1959, 1907.

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ СОСТОЯНИЯ ДОБАВОК, ВВОДИМЫХ В КАТАЛИЗАТОР

Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина

Вопрос о состоянии добавок, вводимых в катализатор, и характере их взаимодействия с последним имеет существенное значение для теории каталитического действия сложных систем. При малом содержании добавок это состояние не всегда может быть установлено структурными методами.

В настоящем исследовании показана возможность использования для этой цели изотерм молекулярной адсорбции.

Объектом исследования служил один из контактов, применявшихся ранее [1] при изучении разложения перекиси водорода, окись магния с добавками двуокиси олова. Сорбтивами служили азот при —183° С и н-гептан при 15° С.

Двуокись олова вводилась в окись магния тремя методами:

1) пропиткой окиси магния раствором тетрафенилолова в хлороформе с последующими сушкой, испарением растворителя и пиролизом (серия 1 м);

2) пропиткой окиси магния водным раствором четыреххлористого олова с последующей обработкой раствором соды, сушкой и пиролизом (серия 2н);

3) совместным осаждением солей магния и олова раствором соды с последующей сушкой и пиролизом (серия 3с).

Содержание двуокиси олова в разных образцах катализаторов изменялось от 0,01 до 6,4%. Контроль за количеством введенной двуокиси олова осуществлялся полярографически и спектрально-аналитически.

Как показали рентгеноструктурные измерения препаратов с содержанием олова 3—6,4% при всех трех способах введения олова, последнее при высоком содержании добавки входит в состав катализатора в виде двуокиси олова, не образуя с окисью магния обнаруживаемых рентгенографически химических соединений или твердых растворов.

Изучение молекулярной сорбции азота проводилось в реакционном приборе с приспособлением для защиты от паров замазки, а н-гептана на спиральных кварцевых весах. Реакционный прибор и спиральные кварцевые весы были связаны с вакуумной установкой, снабженной манометрами Мак-Леода и U-образным ртутным манометром. Применяемая методика давала возможность весового и манометрического измерения адсорбированных количеств. Тренировка катализатора перед адсорбцией обычно проводилась при 300° С в течение трех часов. Адсорбция азота проводилась при —183° С методом последовательного впуска ряда порций в области малых давлений от 0,001 до 7 мм. Адсорбция н-гептана измерялась при 15° С при относительных давлениях p/p_s от 0,01 до 0,99 на кварцевых весах. Было установлено, что для н-гептана на исследуемых образцах катализаторов адсорбционная и десорбционная ветви изотермы совпадают до относительного давления 0,4; это обстоятельство позволяло пользоваться адсорбцией паров н-гептана для определения удельных поверхностей исследуемых катализаторов.

Изотермы адсорбции азота при —183° С на ряде образцов трех упомянутых выше серий приведены на рис. 1, 2 и 3. Как показано на этих рисунках, изотермы адсорбции азота на образцах окиси магния с различным содержанием двуокиси олова, введенной в готовую окись магния (серии 1м и 2н), существенно отличаются от изотерм адсорбции азота на катализаторах серии 3с, полученных совместным осаждением.

Адсорбционная способность катализаторов серии 1м и 2н по азоту систематически растет с увеличением количества введенной двуокиси олова. Нетрудно видеть, что изотермы катализаторов данных серий с нане-

сенными добавками, введенными пропиткой, нельзя получить простым суммированием изотерм чистой окиси магния и двуокиси олова при отнесении последней к весовому количеству, введенному в окись магния.

Для образцов катализаторов серии 3с, содержащих различные количества двуокиси олова, изотермы адсорбции азота весьма незначительно отличаются от аналогичных изотерм чистой окиси магния.

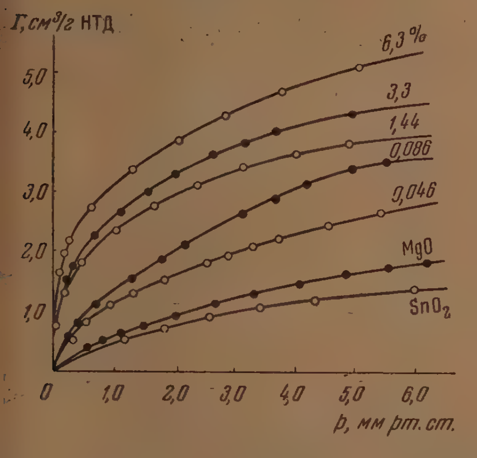


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при —183° С на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова, введенной разными методами; образцы серии 1м

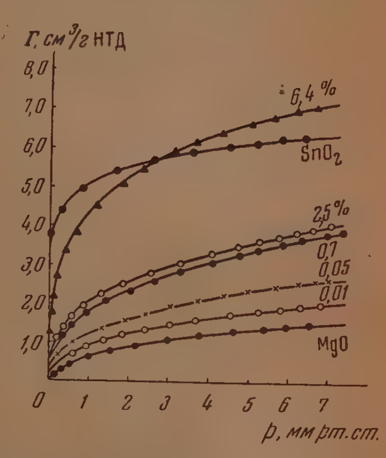


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при —183° С на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова, введенной разными методами; образцы серии 2н

Изотерма адсорбции на чистой двуокиси олова, приготовленной для сравнения с образцами серии 1м и 2н (из соответствующих исходных препаратов олова), в одном случае расположена ниже всех изотерм (серия 1м), а в другом лежит довольно высоко, приближаясь к изотерме адсорбции для образца окиси магния с 6,4%-ным содержанием двуокиси олова (серия 2н). Отметим, что в обоих случаях изотерма адсорбции азота на окиси магния, используемой в качестве исходного катализатора для данной серии образцов, располагается ниже изотерм образцов с введенными добавками.

Изотермы адсорбции для катализаторов, приготовленных совместным осаждением (3с), описываются уравнением изотермы Лэнгмюра, а изотермы адсорбции для образцов серий 1м и 2н параболическим уравнением

$$\Gamma = ap^{1/n}. \qquad (1)$$

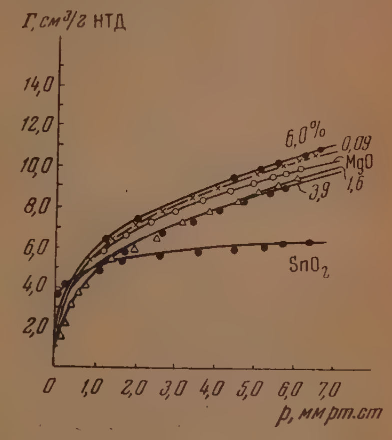


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при —183° на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова, введенной разными методами; образцы серии 3с

При сопоставлении данных по молекулярной адсорбции азота на образцах катализаторов обеих серий, приготовленных методом нанесения, желательно было найти способ, позволяющий путем сравнения изотерм

адсорбции получить некоторое представление о характере взаимодействия добавки с основным материалом катализатора.

Рассмотрим предельный случай кристалликов двух фаз, находящихся в соприкосновении без заметного химического взаимодействия. При таком предположении, очевидно, как и в случае механической смеси [2], можно полагать, что изотермы адсорбции аддитивно суммируются, и поэтому изотермы адсорбции на веществе, вводимом в виде добавки, могут быть получены вычитанием из наблюдаемых изотерм изотермы исходной окиси магния. Полученные путем такого расчета изотермы адсорбции

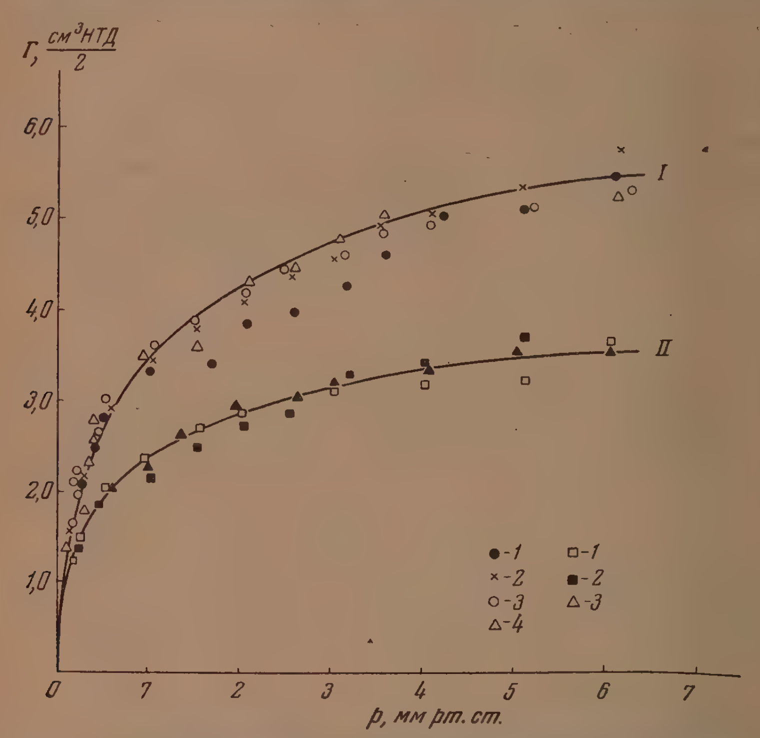


Рис. 4. Общие «приведенные» изотермы для образцов MgO-катализатора с различным содержанием двуокиси олова. *I* — образцы серии 2н: *1* — 0,05% SnO_2; *2* — 0,7% SnO_2: *3* — 2,5% SnO_2; *4* — 6,4% SnO_2. *II* — образцы серии 1м: *1* — 1,44% SnO_2; *2* — 3,3% SnO_2; *3* — 6,3% SnO_2

на SnO_2 для ряда образцов катализаторов серий 1м и 2н удается свести к одной общей изотерме путем умножения на соответствующие переводные коэффициенты (рис. 4). На рис. 4 показано, что путем подбора переводных коэффициентов удалось совместить изотермы адсорбции образцов катализаторов серии 1м с содержанием двуокиси олова 1,44; 3,30 и 6,3% и образцов серии 2н, содержащих 0,05; 0,7; 2,5 и 6,4% SnO_2. Это не удается сделать с изотермами для катализаторов с очень малым содержанием двуокиси олова (0,046, 0,086% для серии 1м и 0,01% для серии 2н).

Следует отметить, что если изотермы образцов окиси магния с нанесенной двуокисью олова (серии 1м и 2н) в своем первоначальном виде подчинялись уравнению (1), то после вычитания изотерм исходной окиси магния приведенная изотерма как для одной, так и для второй серии удовлетворительно согласуется с уравнением Лэнгмюра. Параллельно с адсорбцией азота на образцах окиси магния с различным содержанием

двуокиси олова, введенной разными методами, исследовалась адсорбция н-гептана. В этом случае также адсорбционные свойства катализаторов серии 1м и 2н резко отличались от адсорбционных свойств катализаторов серии 3с. Как видно из рис. 5 и 6, положения изотерм адсорбции катализаторов серии 1м и 2н изменяются от введения добавки. Адсорбционная способность катализаторов увеличивается с ростом содержания двуокиси олова. Напротив, положение изотерм адсорбции н-гептана на образцах катализатора серии 3с практически почти не зависит от количества введенной добавки двуокиси олова (рис. 7).

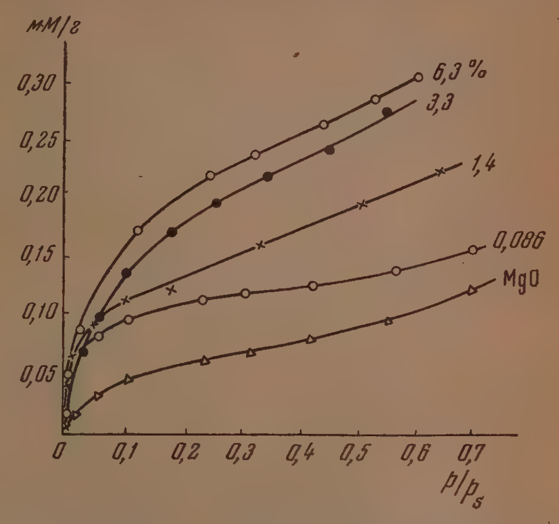


Рис. 5. Изотермы адсорбции н-гептана при 15° С на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова (на рисунках изображены только адсорбционные ветви изотерм); образцы серии 1м

Из данных по адсорбции н-гептана, по уравнению Б. Э. Т. были определены значения удельных поверхностей для 1 г образцов катализаторов с различным количеством SnO_2. Сводка величин удельных поверхностей, а также значений переводных коэффициентов и «адсорбционной емкости катализаторов», равной отношению переводного коэффициента к содержанию добавки, приведена в таблице (стр. 562).

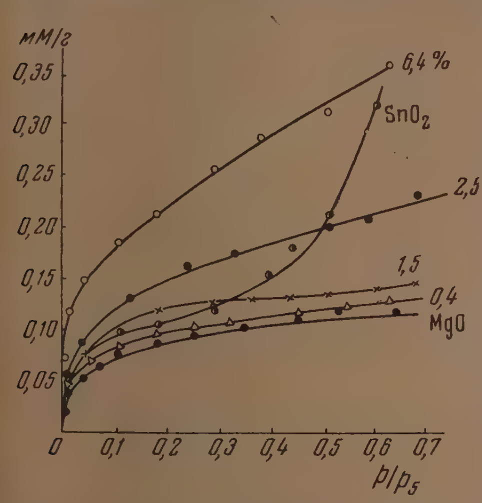


Рис. 6. Изотермы адсорбции н-гептана при 15° С на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова (на рисунках изображены только адсорбционные ветви изотерм); образцы серии 2н

Как следует из данных таблицы, в серии 1м уже очень небольшие добавки двуокиси олова сильно увеличивают общую удельную поверхность образцов; в неорганической серии (2н) эффекты меньше. Но все же введение 0,4% SnO_2 увеличивает адсорбционную поверхность препарата более чем в 1,5 раза. При рассматриваемой нами крайней модели это обозначает, что удельная поверхность 0,086 г двуокиси олова примерно равна удельной поверхности 1 г чистой окиси магния (!), что приводит к физически невозможным значениям удельной поверхности добавленной двуокиси олова. В самом деле, подсчет из данных в таблице значений условных удельных поверхностей (σ) двуокиси олова, введенной в различных количествах в окись магния, по адсорбции н-гептана для образца, содержащего

Значения величин переводного коэффициента, адсорбционной емкости и удельных поверхностей для окиси магния с добавкой двуокиси олова

Характеристика катализаторов	γ, % добавки SnO_2	φ, переводн. коэффициент	φ/γ, адсорбц. емкость	$S_{уд}$ м²/г по адсорбции н-гептана (по Б. Э. Т.)
Серия металлоорганическая (1м)	0,046	—		—
	0,086	—		36,0
	1,44	1,42	0,99	46
	3,30	1,20	0,362	57,0
	6,30	1,0	0,159	75,0
Чистая SnO_2	100	—	—	10,0
Чистая MgO	0	—	—	18,0
Серия неорганическая (2н)	0,01	—	—	—
	0,05	6,15	123	—
	0,40	—	—	36,0
	0,70	2,86	4,1	—
	2,5	2,5	1,0	45,0
	6,4	1,0	0,156	65,0
Чистая SnO_2	100	—	—	38,0
Чистая MgO	0	—	—	31
Серия совместного осаждения (3с)	0,09	—	—	112
	1,6	—	—	105
	6,0	—	—	110
Чистая SnO_2	100	—	—	38
Чистая MgO	0	—	—	108

1,44% SnO_2, дает σ = 1940 м²/г; для образца с содержанием 3,30% SnO_2 σ = 1180 м²/г и т. д. С ростом содержания добавки эти условные удельные поверхности непрерывно падают. Однако даже при максимальных значениях добавки двуокиси олова упомянутые выше величины значительно превышают значения удельных поверхностей для дисперсных окислов.

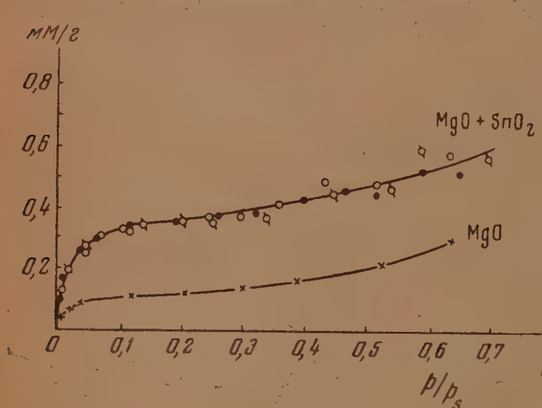


Рис. 7. Изотермы адсорбции н-гептана при 15° С на образцах окиси магния, содержащих различные количества двуокиси олова (на рисунках изображены только адсорбционные ветви изотерм); образцы серии 3с

Совокупность данных таблицы и значения условных удельных поверхностей добавки двуокиси олова говорят против применимости рассматриваемой модели, особенно в области малых содержаний вводимой добавки. Поскольку рентгенограммы обнаруживают в образцах катализатора двуокись олова только при содержании ее, начиная с 3%, то для препаратов с более низким содержанием добавки двуокиси олова можно допустить возможность превращения всей или части введенной двуокиси олова в станнат магния.

Учитывая кислотные свойства двуокиси олова и щелочные окиси магния, высокую дисперсность обоих окислов и нагрев при приготовлении катализатора, такое предположение заслуживает внимания и приводит к второй крайней модели — модифицированию окиси магния двуокисью

олова с образованием станната. Следует заметить, что и при такой модели без специальных допущений нельзя объяснить непомерно большое увеличение удельной поверхности образцов катализаторов при малом содержании добавки двуокиси олова.

Такими допущениями являются: а) разрыхление поверхности основного твердого тела (окиси магния) под действием двуокиси олова, особенно резко выраженное при малых содержаниях последней; б) устранение добавкой двуокиси олова какого-то побочного процесса, уменьшающего поверхность окиси магния при сушке и прокалке (например, процесса рекристаллизации); в) образование «скелетной» структуры двуокиси олова при введении ее в окись магния в малых количествах. Выяснение этого эффекта требует дополнительного исследования.

Заметим только, что изотермы образцов катализаторов, модифицированных двуокисью олова, не подобны изотермам чистой окиси магния, и что самые первые (малые) порции двуокиси олова ведут себя качественно отлично от последующих.

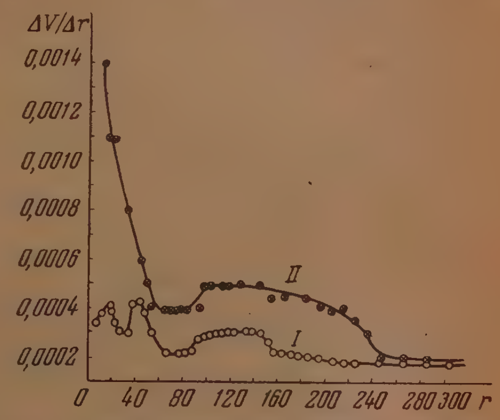


Рис. 8. Дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для катализаторов серии 1м. Кривая *1* — чистая окись магния; кривая *2* — окись магния, содержащая 3,30% двуокиси олова

В этой связи следует указать, что Е. Н. Никитин [3], исследуя сорбционные свойства равномолекулярных смесей окислов циркония и магния, циркония и кальция, прокаленных при различных температурах, обнаружил отклонения удельных поверхностей от аддитивности. Эти отклонения он объяснил образованием промежуточных химических соединений.

Факт увеличения удельной поверхности смешанных Co — SiO_2 катализаторов [4] объясняется взаимодействием между SiO_2 и ионами кобальта.

Таким образом имеющиеся в литературе данные об отклонении значений величин удельных поверхностей смешанных систем от аддитивности при образовании химических соединений согласуются со сделанными нами выводами.

Для уточнения вопроса о характере взаимодействия двуокиси олова с окисью магния, при разных методах введения этой добавки, были использованы данные по структуре пор образцов катализаторов с введенными добавками и по распределению пор по их эффективным радиусам. Расчеты этих величин были произведены по десорбционным ветвям изотерм адсорбции н-гептана при помощи уравнения Томсона.

На рис. 8 представлены кривые распределения объема пор по величине их радиусов для чистой окиси магния и для окиси магния, содержащей 3,30% двуокиси олова, введенной из тетрафенилолова (серия 1м). Как очевидно из рисунка, в нашем случае чистая окись магния характеризуется приблизительно равномерным распределением объема пор по разным радиусам с очень слабо выраженными максимумами для пор с радиусами 20 и 40 Å и с еще меньшим максимумом для радиусов пор в интервале от 100 до 145 Å.

Введение добавки двуокиси олова в количестве 3,30% приводит к резкому возрастанию объема пор с преобладающим радиусом около 20 Å, более слабо выражен второй максимум в интервале радиусов 100—145 Å.

Рис. 9 характеризует кривые распределения объема пор по их эффек-

тивным радиусам для исходного образца чистой окиси магния (серии 2н) и для MgO-катализатора этой серии, содержащего 6,4% двуокиси олова.

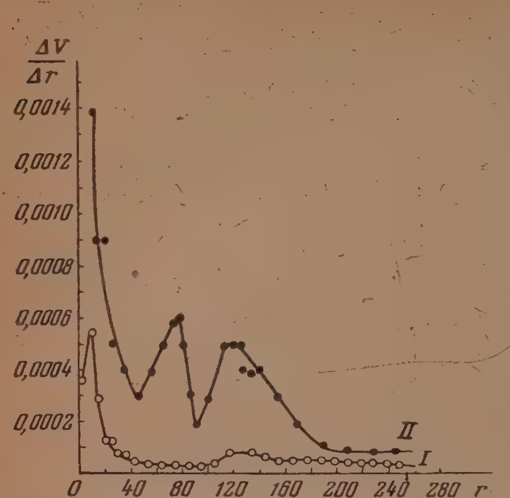


Рис. 9. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для катализаторов серии 2п. *I* — чистая окись магния; *II* — окись магния, содержащая 6,4% двуокиси олова

Кривые показывают, что в образце чистой окиси магния преобладают поры с радиусом в 15 Å. Введение добавки двуокиси олова приводит к резкому увеличению данного типа пор, но наряду с этим на кривой распределения появляются два максимума для пор с радиусом 75 Å и с радиусом от 115 до 120 Å.

Структурные кривые распределения объема пор по величине их эффективных радиусов для образцов катализаторов, полученных методом совместного осаждения, изображены на рис. 10.

Рисунок показывает, что характер структурных кривых почти не изменяется в области микропор при введении добавки двуокиси олова в окись магния для образцов катализаторов, содержащих 0,09% SnO_2 и 6% SnO_2; в области пор от 30 до 200 Å пористость препаратов падает с увеличением количества вводимой SnO_2.

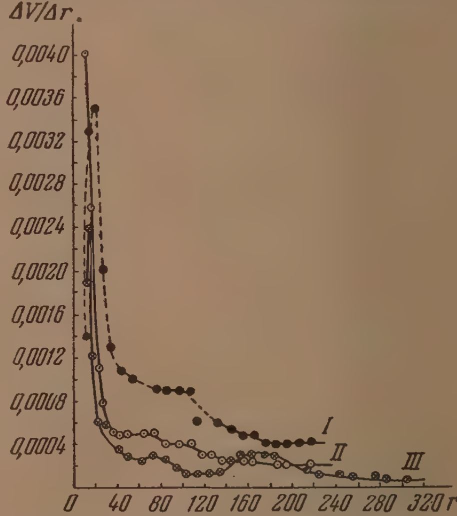


Рис. 10. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам для катализаторов серии 3с. *I* — чистая окись магния; *II* — окись магния, содержащая 0,09% двуокиси олова; *III* — окись магния, содержащая 6% двуокиси олова

Данные по изучению структуры пор образцов окиси магния с введенными добавками подтверждают сделанные нами ранее предположения о разрыхляющем действии добавки двуокиси олова, нанесенной на готовый контакт как из металлоорганического соединения олова, так и из неорганического. В обоих случаях на структурных кривых отмечается резкое увеличение объема мелких пор.

В противоположность этому, введение в окись магния добавки двуокиси олова путем совместного осаждения солей магния и олова незначительно изменяет пористость образцов катализаторов с введенными добавками по сравнению с чистой окисью магния (особенно, в области мелких пор).

Это приводит к предположению, что при данном методе введения добавки двуокиси олова большая часть последней, по всей вероятности, находится внутри микрозерен катализатора.

ВЫВОДЫ

Исследование молекулярной адсорбции азота и н-гептана на образцах окиси магния с добавками двуокиси олова показало возможность при помощи сравнения вида изотерм адсорбции обнаружить различия между препаратами, полученными при различных методах введения добавки. При этом нанесение двуокиси олова на окись магния приводит к возрастанию поверхности последней. Наблюдаемое увеличение поверхности не может быть объяснено дополнительной адсорбцией на двуокиси олова, так как изотерма адсорбции на окиси магния с добавкой двуокиси олова не равна сумме изотерм чистой окиси магния и двуокиси олова, отнесенной к весовому содержанию данной добавки. В то же время введение добавки двуокиси олова в окись магния методом совместного осаждения практически не влияет на величину удельной поверхности последней, и изотермы адсорбции на чистой окиси магния весьма близки к изотермам адсорбции на окиси магния с введенными добавками двуокиси олова.

При нанесении двуокиси олова на готовую окись магния имеет место изменение структуры пор, сопровождающееся увеличением объема мелких пор. Напротив, введение добавки двуокиси олова в окись магния методом совместного осаждения почти не влияет на пористость катализаторов в области мелких пор.

Высказано предположение об образовании поверхностного соединения двуокиси олова с окисью магния, образующегося при нанесении двуокиси олова на готовую MgO и приводящего к разрыхлению поверхности окиси магния. Введение добавки двуокиси олова в окись магния методом совместного осаждения, повидимому, приводит к распределению добавки преимущественно внутри микрозерен катализатора.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить А. А. Бабушкина и М. Я. Кушнерова за проведение оптических и рентгеноструктурных измерений.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
6.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Журн. общ. химии, 24, 10, 1954.
2. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров ИИЛ, т. 1, 1948.
3. Е. Н. Никитин, ДАН, 94, 919, 1954.
4. M. Johnston a. Ries., Journ. Phys. Chem., 57, 9, 865, 1954.

ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О. А. Есин и Л. К. Гаврилов

В одной из предыдущих работ [1] нами была обнаружена значительная суммарная поляризация (т. е. катодная плюс анодная) в гальваническом элементе, электродами которого служили сплавы железа с кремнием, а электролитом оксидный расплав, содержащий 50% CaO, 10% MgO и 40% SiO_2. Существование электродной поляризации при температуре 1470 °C устанавливалось, насколько нам известно, впервые.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей для катодной и анодной поляризации порознь и обсуждение причин, их вызывающих.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

а) Электролизер. В качестве материала электролизера служила плавленая магнезия, устойчивость которой в условиях высоких температур и агрессивных сред была проверена в предыдущих работах [1—4].

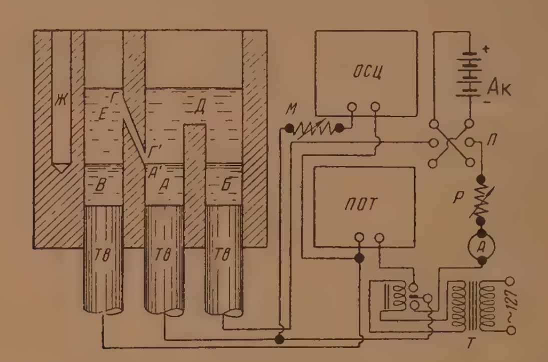


Рис. 1. Электролизер и электрическая схема. *А* — исследуемый электрод, *Б* — вспомогательный электрод, *В* — электрод сравнения, *Д* и *Е* — общий электролит, *Г* — отверстие для соединения электролитом исследуемого электрода (*А*) с электродом сравнения (*В*), *Ж* — отделение для термопары, *ОСЦ* — осциллограф типа «МПО-2» или «ЭО-5», *ПОТ* — потенциометр (типа «Эталон»), *Т* — понижающий трансформатор, *Ак* — аккумулятор, *Р* — реостат, *П* — переключатель, *А* — амперметр

Ячейка представляла собой (рис. 1) монолитный кусок плавленой магнезии цилиндрической формы диаметром около 80 мм и высотой 70—100 мм. В нем были выточены отделения *Д* и *Е* для общего электролита (содержащего обычно CaO MgO, Al_2O_3 и SiO_2), а также отверстия для катода и анода *А* (13,8 или 11,5 мм), *Б* (22 или 13,8 мм) и электрода сравнения *В*. В качестве электродов служил расплавленный ферросилиций (чаще всего 22,5% Si, а иногда 45% Si). Снизу ячейки в отверстия *А*, *Б* и *В* плотно вставлялись графитовые токоотводы (Тв), выступающие на 150—200 мм из печи.

б) Метод измерения. Для соединения электролитом электрода сравнения (*В*) с исследуемым (*А*) имелось отверстие *Г* ($d = 4 — 6$ мм), отстоящее от поверхности электрода на 2—3 мм. Изготовить капилляр Лугина [5] такой конструкции,

которая бы исключала омическое падение потенциала, в наших условиях было весьма затруднительно.

В связи с этим при прохождении тока (i) через электролит $Д$ между электродами $А$ и $Б$ на участке $A'Г'$ имело место омическое падение напряжения. При использовании прямого компенсационного метода оно неизбежно включалось в измеряемый потенциал электрода ($А$). Чтобы избежать этой ошибки, измерения производились также и коммутаторным методом. Для этого применялось телефонное реле, обеспечивающее 50 переключений в секунду.

На рис. 2 приведены (для состава электролита 55% SiO_2, 35% CaO и 10% MgO) кривые зависимости катодной ($2,2'$) и анодной ($1,1'$) поляризации (η) от величины тока (i), определенные обычными методами для двух температур (1420° и 1540° С). Линии ($1',2'$), полученные прямым компенсационным методом ($\eta_п$), лежат значительно дальше от абсцисс, найденных ($1,2$) коммутаторным способом ($\eta_{км}$). Это расхождение обусловлено в основном двумя причинами: омическим падением напряжения, завышающим значение $\eta_п$, и неуловленным спадом поляризации, происходящим за время переключения коммутатора (10^{-2} сек.) и занижающим величину $\eta_{км}$.

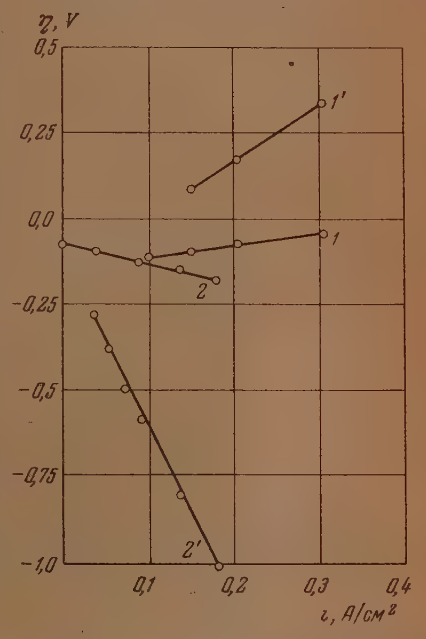


Рис. 2. Зависимость (кривые 1 и $1'$) анодной и (кривые 2 и $2'$) катодной поляризации η от величины тока. Поляризационные кривые 1 и 2 получены коммутаторным методом, а кривые $1'$ и $2'$ — прямым компенсационным методом соответственно при температурах 1540, 1420° С для расплава состава 55% SiO_2, 35% CaO и 10% MgO

Наибольшая ошибка вызвана, повидимому, первой причиной. В пользу этого говорят следующие обстоятельства.

Найденные по наклонам прямых значения $R = (\eta_п - \eta_{км}) / i$ составляют 2,4 Ω (1420°С) и 0,76 Ω (1540°С). Отсюда, учитывая значения удельной электропроводности [6], [7] электролита для этих температур, получим, что расстояние $A'Г''$ составляет

$$l = RxS \approx 4 \text{ мм}.$$

Оно очень близко к фактическому (4—6 мм).

Почти та же величина (5 мм) получается, если считать, что весь вертикальный участок (1,25 V при $i = 1$А) осциллограммы (рис. 3) обязан омическому падению напряжения. Наличие в наших расплавах окиси магния и отсутствие ее в опытах по измерению электропроводности [6], [7] несколько снижают точность расчета l.

С другой стороны, спад поляризации за время переключения коммутатора улавливается с трудом. Действительно, осциллограммы $1—2—1$ (рис. 3), полученные при помощи катодного осциллографа типа ЭО-5, состоят лишь из прямолинейных отрезков. Можно поэтому предполагать, что вертикальный спад $1—2$ при выключении тока практически полностью обусловлен омическим падением напряжения в слое электролита $A'Г'$. Однако отсутствие заметного спада на участке 2 в течение 10^{-2} сек. после выключения тока говорит о том, что примененный тип катодного осциллографа обладает все же недостаточной чувствительностью.

В самом деле, более тонкие измерения, произведенные с шлейфовым осциллографом, дают несколько иные кривые спада поляризации. Они

сняты при 1520°С после выключения электрода от сравнительно высокой плотности тока (1,25—1,5 А/см²). Одна из них (*А*) относится к расплаву с 30% SiO_2, 50% CaO, 10% Al_2O_3 и 10% MgO, а другая (*Б*) — к расплаву с 55% SiO_2, 35% CaO, 10% MgO.

Здесь также имеется резкий вертикальный скачок *E*, происходящий в течение не более чем 10^{-4} сек. Повидимому, он вызван омическим падением напряжения. Затем следует участок небольшого подъема *аб*, связанный, вероятно, с индукцией электрической цепи. Наконец, происходит спад собственно электродной поляризации. При этом важно отметить, что наибольшая величина его за 10^{-2} сек. (участок *бв*) не превышает 10% от всей величины поляризации (η_0), имеющей место даже при больших плотностях тока (1,25—1,5 А/см²).

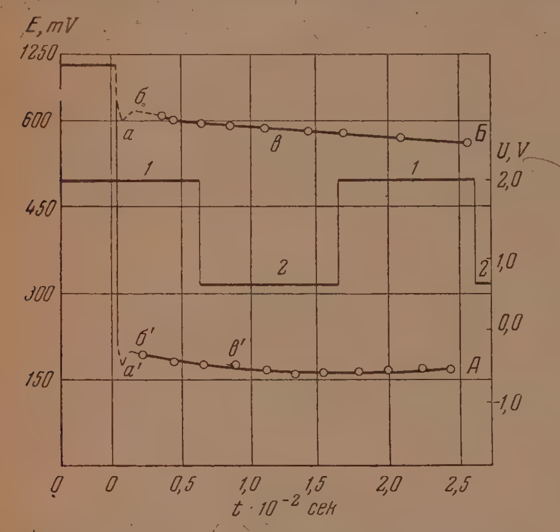


Рис. 3. Зависимость спада поляризации по времени. Осциллограмма *1* — *2* построена в координатах напряжение — время (*u* — *t*) при помощи катодного осциллографа типа ЭО-5. Осциллограммы *А* и *Б* построены в координатах поляризация — время (*E* — *t*) при помощи шлейфового осциллографа

Изложенное показывает, что в наших условиях ошибка в определении поляризации коммутаторным методом значительно меньше, чем при использовании прямого компенсационного метода. Это заставило нас применять в дальнейших измерениях лишь коммутаторный метод, сознательно идя на некоторое занижение поляризации.

в) Порядок проведения опытов. Электролизер постепенно нагревался в печи сопротивления до требуемой температуры (1450° — 1600°С). Последнюю тонкой регулировкой трансформатора печи удалось поддерживать постоянной в пределах до ± 10°. Измерение температуры производилось оптическим пирометром, наведенным на графитовую трубку печи около верхнего края электролизера. Показания пирометра корректировались по вольфрамо-молибденовой термопаре, помещенной в отделении *Ж* (рис. 1).

После выдержки печи при заданной температуре в отделения *А*, *Б* и *В* загружался ферросилиций. Для предотвращения выгорания в нем кремния он тотчас же засыпался твердым электролитом. Последний вводился до тех пор, пока не заканчивалась пропитка им тигля, т. е. пока объем не становился постоянным. Затем производилась тренировка системы путем пропускания небольшого тока ($i = 0,05$A) в течение длительного времени.

При измерениях к следующей плотности тока переходили лишь тогда, когда изменение поляризации со временем становилось незначительным (менее 1 mV / мин.). В течение опыта периодически контролировалась температура. Для каждого электролита другого состава применялся новый электролизер.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было установлено [1], что суммарные поляризационные кривые (катодная плюс анодная) являются практически прямыми линиями в достаточно широком диапазоне плотностей тока. Более того, их наклон при температуре 1470°С оказался не зависящим от содержания кремния в железе в интервале 1,5—43% Si. Это обстоятельство указывает, что основной причиной наблюдаемой поляризации не может быть медленная диффузия кремния в металле.

Исследование катодной и анодной поляризации порознь, проведенное : настоящей работе, показало, что зависимость каждой из них от плот-юсти тока имеет также прямолинейный характер. Следует, однако, от-іетить, что с дальнейшим увеличением плотности тока прирост поляри-ации замедляется. Иллюстрацией сказанного может служить рис. 4, на оотором помещены поляризационные кривые для двух составов электро-ита (35% CaO, 55% SiO_2, 10% MgO и 50% CaO, 30% SiO_2, 10% MgO, 0% Al_2O_3), снятые при различных температурах (от 1440 до 1620°C).

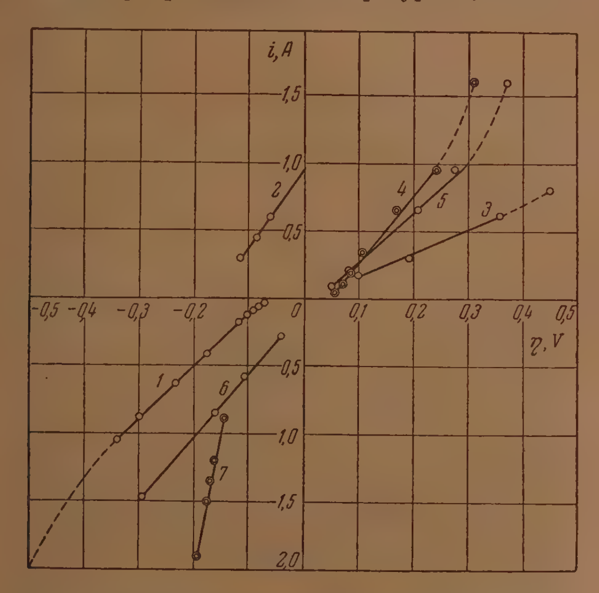


Рис. 4. Поляризационные кривые для расплава, содержащего 55% SiO_2 при различных температурах: *2* и *4* — анодные и *6* — катодная поляризационные кривые при 1500° C, *5* — анодная и *1* — катодная кривые при 1480° C, *3* — анодная кривая при 1440° C и *7* — катодная кривая при 1620° C

Таким образом в диапазоне плотностей тока от 0,1 до 1,5 А/см² ка-одная (η_k) и анодная (η_a) поляризации подчиняются уравнениям:

$$\eta_к = k_к i, \tag{1}$$

$$\eta_a = k_a i. \tag{2}$$

Значения коэффициентов пропорциональности (k_i) приведены в абл. 1.

Подобные линейные зависимости η от i могут быть, как известно 5], выведены теоретически, когда медленной стадией является соб-твенно электрохимический акт (разряд или ионизация):

$$\eta = k_p i, \tag{3}$$

ибо, когда процесс лимитируется диффузией ионов расплава:

$$\eta = k_д i. \tag{4}$$

В обоих случаях предполагается, что отклонение электродного потенциала от равновесного не слишком велико, т. е. что

$$\frac{|\eta|\alpha nF}{RT} < 1 \qquad (5)$$

где n — число электронов, участвующих в электрохимическом акте, а α — некоторый коэффициент, обычно меньше единицы.

Таблица 1

Коэффициенты $k_к$ и $k_а$ для различных составов электролитов и температур

Электролит, содержащий					
55% SiO_2			30% SiO_2		
t, °C	$k_к$	$k_а$	t, °C	$k_к$	$k_а$
1440	—	1,42	1440	0,35	0,37
1480	0,60	0,65			
1500	0,48	0,45	1500	0,10	0,10
1600	0,08	—	1540	—	0,045
1620	0,05	—	1600	—	0,020

Для комнатных температур при $\alpha n = 1$ неравенство (5) остается справедливым лишь для значений η, меньших 25 mV. В нашем случае, т. е. при высоких температурах (1440—1620°C), предельная величина η может быть раз в пять-шесть больше, т. е. достигать 150 mV. Однако прямолинейные зависимости, приведенные на рис. 4, простираются иногда до 300 mV и более. Повидимому, следует допустить, что произведение αn заметно меньше единицы.

Далее, согласно теории замедленного разряда [5] коэффициент $k_р$ одинаков для катодной и анодной ветви и сильно уменьшается с увеличением температуры*:

$$k_р = \frac{e^{a_к / b_к}}{\left(\frac{1}{b_к} + \frac{1}{b_а}\right)} = k' T e^{E/RT} . \qquad (6)$$

Исходя из этого, можно было бы объяснить равенство наблюдаемых на опыте коэффициентов $k_к$ и $k_а$ и резкое падение их с повышением температуры (см. табл. 1).

Однако те же факты могут быть истолкованы и иначе, а именно, допуская, что скорость процесса лимитируется диффузией. Действительно

---

* Здесь $a_к$, $b_к$ и $b_а$ — коэффициенты в уравнениях для катодного и анодного перенапряжений:

$$\eta_к = a_к + b_к \ln i, \ \eta_а = a_а + b_а \ln i,$$

величина E — энергия активации при $\eta = 0$, а k' — коэффициент, не зависимый от T. Кроме того,

$$b_к = \frac{RT}{\alpha_к Fn}, \ b_а = \frac{RT}{\alpha_а Fn}$$

и

$$\alpha_к + \alpha_а = 1.$$

в общем случае уравнение концентрационной поляризации имеет вид:

$$\eta_{\text{к,а}} = \pm \frac{RT}{nF} \ln \prod_j \left(1 \mp \frac{i}{i_{d_j}}\right)^{\nu_j}. \qquad (7)$$

В нем $\prod_j$ — символ произведения, i_{d_j} — предельный ток для иона j-сорта, ν_j — его же коэффициент в уравнении электродного процесса.

Если $i \ll i_{d_j}$, то

$$\eta = \left(\frac{RT}{nF} \sum_j \frac{\nu_j}{i_{d_j}}\right) \cdot i\,, \qquad (8)$$

$$k_{\text{д}} = \frac{RT}{nF} \sum_j \frac{\nu_j}{i_{d_j}}. \qquad (9)$$

Известно, далее, что величина i пропорциональна коэффициенту диффузии (D), который, в свою очередь, экспоненциально растет с температурой:

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \qquad (10)$$

Отсюда вытекает, что величина, стоящая в скобках в уравнении (8), т. е. $k_{\text{д}}$, должна сильно уменьшиться с повышением температуры.

Таким образом наблюдаемое на опыте равенство коэффициентов $k_{\text{к}}$ и $k_{\text{а}}$ (при прочих одинаковых условиях), а также резкое снижение их с ростом температуры, качественно легко пояснить как с точки зрения теории замедленного разряда, так и предполагая замедленную диффузию.

Остановимся теперь на влиянии состава шлака. Из данных таблицы вытекает, что с ростом содержания кремнезема (с 30 до 55% SiO_2) значения $k_{\text{к}}$ и $k_{\text{а}}$ увеличиваются.

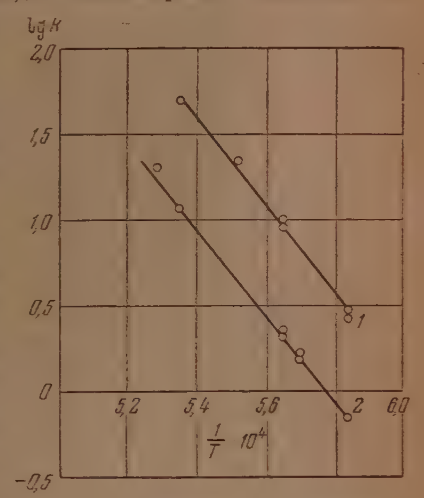


Рис. 5. Зависимость от температуры наклона (k) прямолинейных участков поляризационных кривых. Прямая *1* дана для электролита, содержащего 30% SiO_2, 50% CaO, 10% Al_2O_3 и 10% MgO; прямая *2* —для расплава, содержащего 55% SiO_2, 35% CaO и 10% MgO

Так как оксидные расплавы являются весьма концентрированными сильными электролитами [8], то величина k' [см. уравнение (6)], повидимому, не должна заметно меняться с составом [5]. Рост $k_{\text{к}}$ и $k_{\text{а}}$ вместе с % SiO_2 можно было бы объяснить лишь увеличением энергии активации процесса. С другой стороны, предельные токи i_{d_j} пропорциональны концентрации разряжающихся ионов, т. е., в частности, содержанию кремнезема. Повышение % SiO_2 может вызвать поэтому не увеличение, а даже снижение $k_{\text{д}}$ [см. уравнение (9)]. Однако более сильное влияние оказывает, повидимому, рост вязкости расплава вместе с % SiO_2. Коэффициенты диффузии ионов уменьшаются, что влечет за собой уменьшение i_d и повышение $k_{\text{д}}$. Надо думать, что такое изменение значений D обусловлено ростом энергии активации вязкого течения. Проведенные нами опыты действительно показывают (рис. 5), что значения $k_{\text{к}}$ и $k_{\text{а}}$ экспоненциально уменьшаются с ростом температуры, т. е.

$$k_{\text{к}} = N^0_{\text{к}} e^{E_{\text{к}}/RT}, \qquad (11)$$

$$k_{\text{а}} = N^0_{\text{а}} e^{E_{\text{а}}/RT}. \qquad (12)$$

Однако значения энергий активации $E_к$ и $E_а$ оказываются одинаковыми для обоих составов шлака и равными приблизительно 115 000 кал. Поэтому дать объяснение влияния содержания кремнезема на коэффициенты $k_к$ и $k_а$ затруднительно, исходя из замедленного разряда или диффузии. Правда, в последнем случае можно допустить, что изменение % SiO_2 отражается не на значении E, а на величине D_0 [см. уравнение (9)].

Против предположения о том, что только электрохимический акт лимитирует скорость процесса, говорит крайняя медленность спада поляризации со временем после выключения тока (рис. 3). Медленность спада настолько велика, что известную часть поляризации можно «заморозить», охладив электролизер. В таком «закаленном» состоянии границу электрод — электролит можно поддерживать долгое время (например, 20 час.). Медленность спада поляризации мешала получить такие анодные и катодные ветви, которые составляли бы одну прямую (рис. 4).

По начальным участкам спада поляризации, снятым нами при помощи шлейфового осциллографа при больших скоростях движения фотопленки (100 мм/сек.) и увеличенных проектором в 20 раз, были подсчитаны значения емкости (C). Для этого было применено [5] уравнение:

$$\eta_0 - \eta_t = b \ln\left(\frac{ti_0}{cb} + 1\right), \qquad (13)$$

в котором η_0 и i_0 — поляризация и плотность тока до размыкания цепи, η_t — поляризация через время t после выключения тока, а $b = RT / \alpha_к n$. При достаточно правдоподобных значениях b величина C получается чрезвычайно большой, а именно около 1F/см².

Поскольку такое значение емкости для двойного слоя маловероятно, нельзя утверждать, что только замедленный разряд определяет поляризацию в исследуемом нами процессе.

С другой стороны, серьезные затруднения встречает и предположение о замедленности диффузии ионов в электролите. Дело в том, что прямолинейная зависимость η от i, наблюдаемая на опыте, может быть получена из уравнения концентрационной поляризации (7) в предположении, что $i_{d_j} > i$. Так как i достигает 1—2 А/см², то $1 / i_{d_j} < {}^1/_2$. Для температур 1480—1620° С даже RT / F (т. е. когда $n = 1$) не превосходит 0,16 V/A. Поэтому величина $k_д$, вычисленная из уравнения (9), где RT / nF умножается на сумму ν / i_d, может достигнуть экспериментальных значений (например, 0,6 или 1,42 V / A, см. табл. 1) только при больших значениях ν или большом числе слагаемых ν_j / i_{d_j}. В противном случае $k_д$ будет заметно меньше $k_к$ и $k_а$. В частности, обращаясь к расплаву с 30% SiO_2, можно положить, что либо анион SiO_4^{4-}, либо близлежащий к катоду кусок многоатомного аниона $(SiO_3^{2-})_n$ приобретает электроны, распадается и образует ионы кислорода O^{2-}, а также металлический кремний (Si), растворяющийся в электроде, например:

$$(SiO_3^{2-})_n + 4e = (SiO_3^{2-})_{n-1} + 3O^{2-} + Si_{(Fe,\,Si)} \qquad (а)$$

или

$$SiO_4^{4-} + 4e = 4O^{2-} + Si_{(Fe,\,Si)}. \qquad (б)$$

Возникающие анионы O^{2-} должны распространиться по всему электролиту и выравнять как свою концентрацию, так и концентрацию остальных ионов. Если допустить, что здесь применимы уравнения обычной концентрационной поляризации, то объяснить наблюдаемые числовые значения $k_к$ и $k_а$ трудно.

Действительно, поляризация при таком предположении обуславливается лишь отклонениями приэлектродных концентраций от равновесных. Поэтому для процесса (б) она запишется

$$\eta = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(SiO_4^{4-}) / (SiO_4^{4-})_p}{[Si] / [Si]_p (O^{2-})^4 / (O^{2-})_p^4}. \quad (14)$$

Различием концентраций кремния в металле, т. е. $[Si]$ и $[Si]_p$ (индекс р указывает на равновесие), можно, как говорилось выше, пренебречь. Что касается содержания двух других веществ, то они определятся из уравнений:

$$\frac{(SiO_4^{4-})}{(SiO_4^{4-})_p} \approx 1 - \frac{i}{i_d'} \quad (15)$$

и

$$(O^{2-}) / (O^{2-})_p \approx 1 + \frac{i}{i_d''}. \quad (16)$$

Отсюда

$$\eta_к \approx \frac{RT}{4F} \ln \frac{\left(1 - \frac{i}{i_d'}\right)}{\left(1 + \frac{i}{i_d''}\right)^4} \quad (17)$$

или для $i_d > i$

$$\eta_к = -\frac{RT}{4F}\left(\frac{1}{i_d'} + \frac{4}{i_d''}\right) i. \quad (18)$$

Так как в нашем случае предлогарифмический коэффициент равен приблизительно 0,04, то даже для заведомо преуменьшенных предельных плотностей тока, т. е. при $i_d' = i_d'' = 1$ А/см², коэффициент $k_к$ не превосходит 0,20. Последняя величина в несколько раз меньше, чем наибольшая из наблюдаемых на опыте.

Таким образом исследованная нами поляризация не может быть отнесена ни к одному из видов, известных в электрохимии. Так как электроды и шлак жидкие, то отпадают виды поляризации, связанные с процессами зарождения и роста кристаллов. Полученные результаты не могут быть объяснены ни замедленной диффузией в обеих фазах, ни недостаточной скоростью диссоциации сложных анионов. Против таких предположений говорит отсутствие предельных плотностей тока. Найденные закономерности нельзя отнести и только за счет замедленного разряда ионов. Этому прежде всего противоречит весьма медленный спад (и установление) электродной поляризации.

Для наблюдаемой поляризации характерны как признаки замедленного разряда (вид кривых потенциал — плотность тока, большая энергия активации, отсутствие предельной плотности тока и т. п.), так и некоторые особенности замедленной диффузии (медленные спады и установление поляризации).

К такому сочетанию признаков ближе всего подходит поляризация, обнаруженная в твердых стеклах и сводящаяся к ориентации и деформации многоатомных анионов в вязкой среде под влиянием внешнего электрического поля [9—15]. Однако этот вид поляризации известен лишь для сравнительно низких температур. Существует ли он при 1500—1600° С, сказать трудно.

Согласно В. А. Преснову [15] подобная поляризация уменьшается с ростом температуры тем медленнее, чем ниже приложенное внешнее напряжение. Так, для внешнего поля в 900 V она составляет в расчете

на 1 см³ около 300 V при 150° С. Возможно, что при небольших напряжениях в наших опытах (порядка вольт) подобный вид поляризации может составлять сотни милливольт даже и при 1600° С.

Исходя из этого предположения, можно было бы качественно пояснить найденные нами закономерности. Прямолинейный ход η с i аналогичен зарядке конденсатора, в объеме которого происходит ориентация и деформация сложных анионов. Последующее затем отклонение от такого хода, связанное с меньшим приростом η с i, подобно приближению к состоянию насыщения. Далее, резкий спад $k_к$ и $k_а$ с повышением температуры может быть истолкован как результат усилившегося дезориентирующего влияния теплового движения частиц. Наконец, медленный спад поляризации со временем и возможность ее «закалки» объяснялись бы малой скоростью ориентации сложных и крупных анионов.

В этом отношении существенный интерес представляет тот факт, что в оксидных расплавах, содержащих от 5 до 20% SiO_2, величина электродной поляризации настолько мала (или быстро падает по времени), что не улавливается принятым методом измерения. В этих электролитах присутствуют, главным образом, легко подвижные анионы O^{2-} и наиболее простые из комплексных ионов (SiO_4^{4-}). Напротив в расплавах с 30% SiO_2 и 55% SiO_2, где обнаружена большая поляризация, преобладают крупные многоатомные кремнекислородные анионы [16].

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально показано, что в силу особенностей системы и, в частности, электролитов, богатых кремнеземом (30—55% SiO_2), коммутаторный метод измерения электродной поляризации при 1500—1600° С является более подходящим, нежели прямой компенсационный.

2. Опытами установлено, что катодная и анодная поляризации при высоких температурах практически отсутствуют для электролитов с 5—20% SiO_2. Напротив, при большем содержании кремнезема она достигает больших значений и увеличивается прямо пропорционально плотности тока в широком диапазоне последней. В дальнейшем прирост поляризации (после 300—400 mV) несколько замедляется.

3. Коэффициенты пропорциональности между поляризацией и плотностью тока одинаковы для катодного и анодного процесса; они экспоненциально уменьшаются с ростом температуры и зависят от состава расплава.

4. Обнаружен крайне медленный спад анодной и катодной поляризации со временем после выключения тока (30 мин. и более). Спад поляризации сильно зависит от температуры. Известную часть поляризации можно сохранить длительное время (сутки) после выключения тока, охладив электролизер до комнатной температуры.

5. Полученные результаты не могут быть объяснены только замедленностью разряда ионов. Этому противоречит весьма медленные спад и установление электродной поляризации.

6. Найденные закономерности нельзя отнести только за счет концентрационной поляризации, т. е. замедленной диффузией в обеих фазах. Против такого предпололожения говорит независимость поляризации от содержания кремния в металле и отсутствие предельных плотностей тока.

7. Высказана гипотеза, согласно которой обнаруженная поляризация в известной мере аналогична наблюдаемой в твердых стеклах. Возможно, что она частично обусловлена замедленной ориентацией и деформацией сложных анионов в электрическом поле.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
12.VIII 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1234, 1951.
2. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1040, 1950.
3. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов и Н. А. Ватолин, ДАН, 85, 87, 1952.
4. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов и Б. М. Лепинских, ДАН, 88, 713, 1953.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, 1952.
6. A. Martin a. G. Derdge, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 154, 104, 1943.
7. J. Bocris, J. Kitchner, S. Ignatovich, J. Tomlinson, Discuss. Farad. Soc., N. 4, 265, 1948.
8. О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Издание Дома техники УПИ, 1946.
9. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1950.
10. М. С Косман и Н. Н. Созина, ЖЭТФ, 17, 340, 1947.
11. М. С. Косман и Р. Т. Паранюк, ЖЭТФ, 24, 721, 1953.
12. Л. Ю. Куртц, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 811, 1940.
13. Р. Л. Мюллер и Б. И. Маркин, Журн. физ. химии, 5, 9, 1272, 1934; Р. Л. Мюллер, Стеклообразное состояние и электрохимия стекла, Докторская диссертация. Ленинградский ун-т, 1940.
14. Ю. И. Сканави, Физика диэлектриков, Ленинград, 1949. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, Ленинград, 1952.
15. В. И. Преснов, Журн. техн. физ., 22, 959, 1948.
16. О. А. Есин, Б. М. Лепинских, ДАН, 95, 135, 1954.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА ГРУППАМИ RS МЕЖДУ ДИСУЛЬФИДАМИ И ТИОЛАМИ

Е. Н. Гурьянова и В. Н. Васильева

В одной из работ, проведенных ранее [1], мы показали при помощи метода меченых атомов (S^{35}), что между органическими полисульфидами, а также между полисульфидами и тиолами может иметь место реакция обмена группами RS. Было показано, что способность обмена группами RS зависит в сильной степени от состава и строения радикала R. Можно полагать, что исследование кинетики реакций обмена группами RS даст возможность выяснить механизм этих реакций, а определение энергии активации реакций обмена даст возможность более или менее количественно оценить влияние радикала на прочность связей S — S, S — H и др. в соединениях с различными радикалами.

В данной работе исследовалась кинетика реакции обмена группами RS между дисульфидами RS — SR и тиолами RS — H. Реакцию обмена группами RS между дисульфидами и тиолами в принципе можно было бы изучать чисто химическими методами. Для этого нужно было бы взять дисульфид RS — SR и тиол R′SH с различными радикалами R и R′ и после реакции обмена количественно определить состав реакционной смеси, которая может содержать RS — SR, R′S — SR, R′S — SR′, R′SH и RSH. Однако такое исследование чрезвычайно трудоемко и не всегда (не для всех радикалов R и R′) выполнимо. Кроме того, в случае различных радикалов R и R′ система оказывается очень сложной, и энергия активации реакции будет характеризовать не только реакцию обмена, но в эту величину будут включены также факторы, характеризующие различия энергий связей в молекулах с радикалами R и R′. Для исследования кинетики реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами с одинаковыми радикалами R мы изучали реакцию

$$R\check{S}-\check{S}R + RS-H \rightleftarrows R\check{S}-SR + R\check{S}-H.$$

Ход реакции обмена наблюдался по появлению радиоактивных атомов серы в молекуле тиола. Ранее [1] мы показали, что появление радиоактивного атома в молекуле тиола происходит не за счет перехода атома серы из молекулы дисульфида в молекулу тиола, а за счет обмена группами RS. Следует отметить, что мы пишем формулу меченого дисульфида в виде $R\check{S}-\check{S}R$ с обоими мечеными атомами серы только для того, чтобы показать неразличимость обоих атомов серы в дисульфиде с одинаковыми радикалами R. Практически, вероятность того, чтобы в одной молекуле оба атома серы были радиоактивными, близка к нулю, меченым является один из атомов $R\check{S}-SR$, но реакцию обмена с немеченым RS мы наблюдать не можем; мы фиксируем рост или соответственно уменьшение количества радиоактивных атомов серы в той или иной компоненте системы. Была исследована кинетика реакции обмена группами p-$CH_3C_6H_4S$ — между ди-p-толилдисульфидом и p-тиокрезолом в ксилоле в интервале температур от 76 до 142° C и кинетика реакции обмена группами $C_6H_5CH_2S$ — между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном в декалине в интервале температур от 180 до 227° C.

Синтез веществ и очистка. Дитолилдисульфид, содержащий радио-тивный изотоп серы, получался окислением меченого тиокрезола. Тиокрезол — 5 — получался при взаимодействии *p*-толилмагнийбромида с радиоактивной эле-нтарной серой. Синтез проводился по аналогии с методом, описанным в работе [2] я синтеза немеченого тиокрезола. Вместо обычной серы мы брали радиоактивную ру (общая активность 2—5 милликюри) и проводили синтез со значительно (в —5 раз) меньшими количествами. Выход продуктов получался приблизительно таким е, как описано в вышеуказанной работе. В качестве побочного продукта при по-учении тиокрезола образуется дитолилдисульфид, который остается в колбе после гонки тиокрезола в вакууме. Этот продукт после соответствующей очистки присое-нялся к основной массе дитолилдисульфида и использовался в работе.

Тиокрезол — S^{35} — окислялся аналогично тиофенолу [3] раствором красной овяной соли в щелочной среде, давая почти количественно дитолилдисульфид. олученный радиоактивный дитолил-сульфид смешивался с 5—10-крат-ым количеством обычного дитолил-сульфида, и эта смесь подвергалась льнейшей очистке. Раствор дито-лдисульфида в бензоле обрабаты-лся на холоду 5%-ным раствором кого натра для освобождения его возможной примеси тиокрезола. осле испарения бензола на холоду толилдисульфид два раза пере-исталлизовывался из метилового ирта до постоянной температуры лавления 46°. Тиокрезол получался сстановлением *p*-толуолсульфохло-ида цинковой пылью в кислой среде методике, описанной в литературе, очищался перегонкой в вакууме; биралась фракция с т. кип. 77° ри 12 мм рт. ст., т. пл. 43°.

Дибензилдисульфид, содержащий адиоактивный изотоп серы, синтези-овался по реакции между хлори-тым бензилом и меченым дисуль-идом натрия в спирте.

Металлический натрий (5,8 г) астворялся в этиловом спирте 00 мл), раствор по объему разде-ялся на две равные части. Одна асть насыщалась сероводородом до бразования NaSH. Избыток H_2S далялся азотом. Раствор NaSH сме-ивался с одной частью раствора атрия в спирте, причем получался аствор Na_2S в спирте (большая асть N_2S была в виде осадка). К этой ассе, находящейся в колбе с обрат-ым холодильником, добавлялась ристаллическая сера (4 г) с актив-остью ~1—2 милликюри, и смесь агревалась на водяной бане в течение —5 час. до полного растворения еры. Вся работа, включая послед-юю стадию, проводилась в токе азота. К охлажденному раствору Na_2S_2 осторожно ри помешивании добавлялось 31,6 г хлористого бензила; под конец реакции вся асса прогревалась в течение 3—4 час. на водяной бане. По охлаждении реакционная месь выливалась в воду (~1 л), осадок NaCl при этом растворялся, а дибензилди-ульфид выделялся в виде белых блестящих кристаллов. Выход почти количественный.

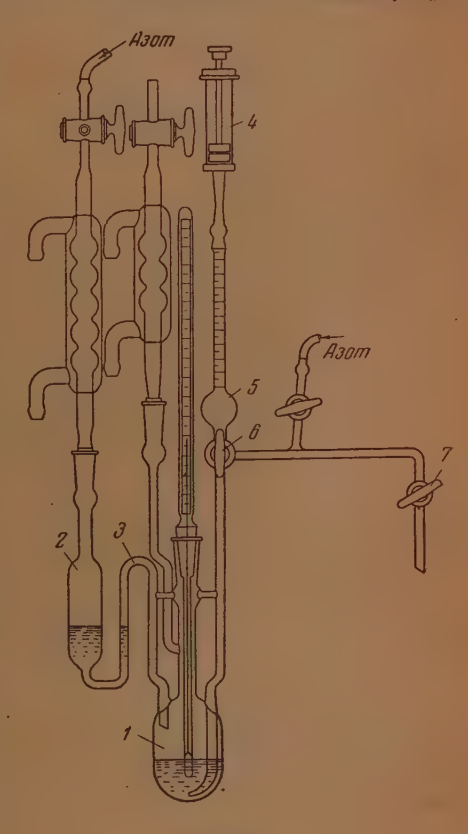


Рис. 1

После фильтрования и сушки дибензилдисульфид перекристаллизовывается два аза из этилового спирта до постоянной т. пл. 77°.

Бензилмеркаптан синтезировался из хлористого бензила и гидросульфида натрия спирте. Синтез проводился аналогично синтезу дисульфида. Выделившийся в виде асла бензилмеркаптан извлекался из реакционной смеси эфиром и после обезвожива-ия раствора прокаленным сернокислым натрием и отгонки эфира перегонялся. От-иралась фракция с т. кип. 195° при 760 мм.

Декалин и ксилол, применявшиеся в качестве растворителей, высушивались и ерегонялись с отбором фракций, соответствующих литературным данным. Разде-ения ксилола на изомеры не проводило

Проведение опытов по кинетике обмена. Опыты по обмену группами $CH_3C_6H_4S$ — между дитолилдисульфидом и тиокрезолом в ксилоле проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Через прибор, помещенный в термостат, продувался сухой азот, затем в сосуд *1* наливалось определенное количество раствора дитолилдисульфида в ксилоле, в сосуд *2* наливался раствор тиокрезола в ксилоле. Прибор закрывался, и содержимое его принимало температуру термостата. Затем раствор тиокрезола из сосуда *2* через сифон *3* передавливался азотом в сосуд *1*, раствор перемешивался пузырьками азота. Момент сливания растворов считался за начало реакции обмена. Через определенные промежутки времени отбирались пробы и определялась активность тиокрезола в этих пробах. Как сказано выше, о ходе реакции обмена судили по росту радиоактивности тиокрезола. Отбор пробы проводился следующим образом. Поднятием поршня *4* в пипетку *5* набирали определенный объем раствора. После закрытия крана *6* раствор из пипетки при опускании поршня выдавливался через кран *7* в приемник (делительную воронку), содержащий 5%-вый раствор аммиака (10 мл). Раствор, оставшийся в трубке до крана *6*, сливался обратно в сосуд *1*. Тиокрезол при обработке раствора аммиаком переходил в водный слой, дитолилдисульфид оставался в органическом растворителе. Водный слой отделялся, для полноты выделения тиокрезола ксилольный раствор снова обрабатывался раствором аммиака, и из аммиачного раствора ацетатом свинца выделялся *p*-толилмеркаптид свинца. Эта соль отфильтровывалась на специальные металлические чашечки (с дырчатым дном), давая гладкие, ровные осадки желтого цвета; после высушивания активность образцов определялась на торцевом счетчике. Предварительно специально поставленными опытами было показано, что при такой обработке проб не происходит гидролиза дитолилдисульфида и образования тиокрезола, не происходит окисления тиокрезола в дитолилдисульфид; было также показано, что уменьшение активности дисульфида полностью соответствует увеличению активности тиокрезола. Из соотношения навесок тиокрезола и веса полученной свинцовой соли найдено, что меркаптид свинца соответствует формуле $(CH_3C_6H_4S)_2Pb$. Была определена кривая самопоглощения меркаптида свинца. Зависимость осадков меркаптида свинца от толщины слоя (веса) приведена на рис. 2. Из хода кривой видно, что при увеличении толщины осадка свыше 14—15 мг/см² активность практически изменяется очень мало. Мы проводили работу с осадками 14—15 мг/см² (или 0,06—0,07 г на чашечку).

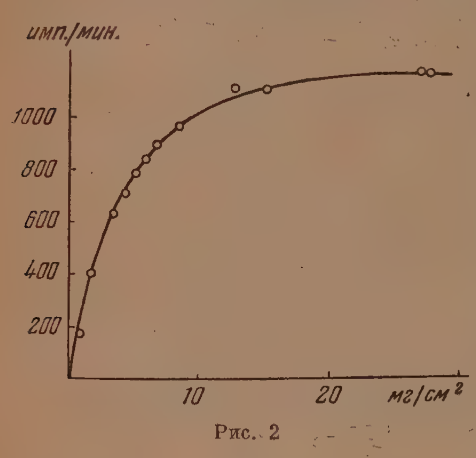


Рис. 2

Опыты по обмену группами $C_6H_5CH_2S$ — между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном в декалине проводились в запаянных ампулах. Для этого готовили растворы определенных концентраций дибензилдисульфида и бензилмеркаптана в декалине. Так как обмен между этими соединениями при компатной температуре не идет, то растворы смешивали и затем разливали по ампулам (8—10 шт.); ампулы запаивались. Приготовление растворов, розлив их по ампулам и запаивание ампул проводились в токе азота. Ампулы помещались в термостат с заранее установленной температурой и, после того как содержимое ампул принимало температуру термостата, вынималась одна из ампул; далее, через определенные промежутки времени вынимались следующие ампулы. Для прекращения реакции обмена ампулы из термостата помещались в холодную воду. Как сказано выше, ход реакции обмена наблюдался по росту радиоактивности бензилмеркаптана. Содержимое каждой ампулы после реакции обмена обрабатывалось 5%-ным раствором едкого натра, водный слой отделялся, и из него высаживался бензилмеркаптид никеля. Во избежание выделения гидрата окиси никеля бензилмеркаптид никеля высаживался раствором, содержащим: 100 мл воды, 25 мл 25%-ного аммиака, 20 г цитрата аммония и 2 г хлористого никеля. Выделяющаяся никелевая соль по анализу на серу, проведенному по методу Кариуса, соответствовала формуле $(C_6H_5CH_2S)_2Ni$. Содержание серы в бензилмеркаптиде никеля вычислено 21%, определено экспериментально в первой пробе 21,23%, во второй пробе 20,81%. К сожалению, нам не удалось получить хороших ровных осадков металлических производных бензилмеркаптана, которые давали бы воспроизводимый счет активности. Осадки в большинстве случаев растрескивались. Поэтому бензилмеркаптид никеля мы окисляли по методу Кариуса и активность серы бензилмеркаптана определяли в виде осадков сульфата бензидина. Работа проводилась с осадками одинаковой толщины, соответствующей предельной (0,07—0,08 г на чашечке). Специально поставленными опытами было показано, что в условиях проведения опыта и обработки проб после реакции

обмена гидролиза дисульфида не происходит. Уменьшение активности дисульфида соответствует увеличению активности бензилмеркаптана, т. е. никаких побочных процессов при реакции обмена не протекает. Это наглядно видно из данных табл. 1, где введен баланс активности одного из опытов. В первом столбце указано время реакции, во втором — активность дисульфида (имп./мин.), в третьем — активность бензилмеркаптана (имп./мин.), в четвертом — сумма активности дисульфида и меркаптана. Как видно, в пределах ошибок счета сумма сохраняется постоянной.

Таблица 1

Время, минуты	Активность дисульфида имп./мин.	Активность меркаптана имп./мин.	Сумма
0	544	—	544
35	480	53	533
50	488	48	536
65	470	70	540
110	448	102	550
300	381	167	548

Результаты опытов по кинетике обмена группами $CH_3C_6H_4S$ — между дитолилдисульфидом и тиокрезолом, поставленных с растворами одинаковых концентраций (0,1 г-мол./л дитолилдисульфида и 0,1 г-мол./л тиокрезола) при температурах 76, 93, 102, 120, 130 и 142° приведены на рис. 3. На оси абсцисс отложено время реакции (минуты), на оси ординат — величины $-\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right)^*$, где x—радиоактивность тиокрезола (имп./мин.) ко времени t, x_∞ — радиоактивность тиокрезола (имп./мин.) при равновесии. Как видно из графика, экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые $k't = -\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right)$. Из наклона этих прямых определены значения k' — кажущейся константы скорости обмена. Пря-

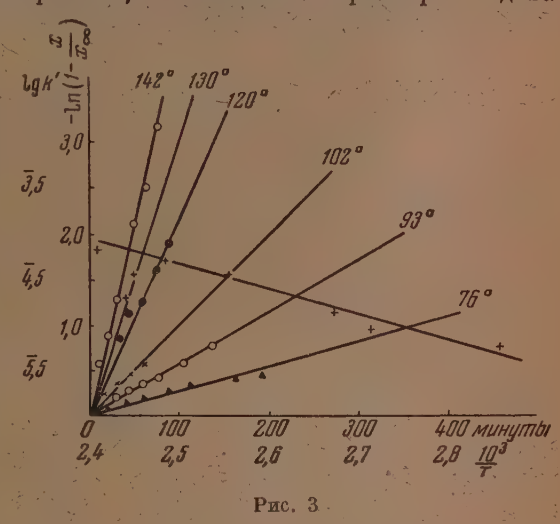


Рис. 3

* Следует отметить, что по условиям проведения опыта в системе дибензилдисульфид — бензилмеркаптан мы начинали измерять распределение радиоактивного изотопа с момента, когда в начале реакции бензилмеркаптан уже мог иметь какую-то активность x_1. Поэтому формула для расчета константы скорости k' в этом случае имела вид $k' = -\frac{1}{t}\ln\left(\frac{x_\infty - x}{x_\infty - x_1}\right)$. Однако для расчета k' можно воспользоваться и обычной формулой $k' = -\frac{1}{t}\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right)$, только в этом случае следует ввести поправку ко времени реакции, которую можно определять экстраполяцией прямой $\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right) - t$ или экстраполяцией кривой активность — время. Как правило, результат, т. е. значение k', не зависел от способа расчета и экстраполяции.

молинейная зависимость между $\lg k'$ и $1/T$ в исследуемом интервале температур выполняется вполне удовлетворительно (рис. 3). Энергия активации реакции обмена группами $CH_3C_6H_4S$ — между дитолилдисульфидом и тиокрезолом оказалась равной 13 ккал/моль.

Результаты опытов по кинетике обмена группами $C_6H_5CH_2S$ — между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном, поставленных с растворами одинаковых концентраций (0,5 г-мол./л дибензилдисульфида и 0,5 г-мол./л бензилмеркаптана) при температурах 180, 190, 202 и 227°, приведены на рис. 4. Расчеты результатов опытов проводились так же, как и в случае системы дитолилдисульфид — тиокрезол. Энергия активации реакции обмена группами $C_6H_5CH_2S$ — между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном, найденная из наклона прямой $\lg k' - 1/T$, оказалась равной 31 ккал/моль. Представляет интерес выяснить причину такого резкого различия в энергиях активации реакции обмена группами RS в системе дитолилдисульфид — тиокрезол и в системе дибензилдисульфид — бензилмеркаптан. Для выяснения этого вопроса существенно знать механизм реакции обмена.

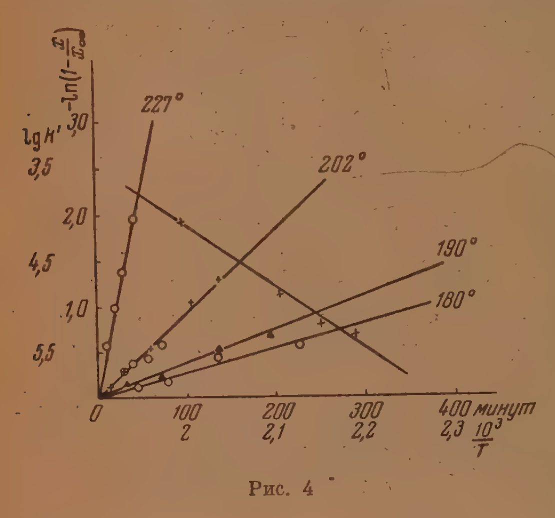


Рис. 4

Реакции обмена группами RS в исследуемых нами системах, так же как это было установлено нами для систем, рассмотренных ранее [1], ускоряются при воздействии ультрафиолетового излучения. Так, например, дибензилдисульфид и бензилмеркаптан обмениваются группами RS с заметной скоростью лишь при 160—180°, в то время как при облучении ультрафиолетовым светом обмен идет быстро уже при 100°. Эти факты в некоторой степени свидетельствуют в пользу радикального механизма реакции обмена. С целью выяснения механизма реакции обмена мы предприняли исследование зависимости скорости обмена от концентрации реагирующих веществ. Опыты ставились таким образом, что при изменении концентрации одного из компонентов концентрация второго компонента оставалась постоянной. В табл. 2 приведены результаты этих опытов. В первом столбце указана концентрация меркаптана $c_м$ (г-мол./л), во втором — концентрация дисульфида $c_д$ (г-мол./л), в третьем значения кажущейся константы скорости k', найденные из экспериментальных данных по зависимости активности меркаптана от времени, согласно уравнению $k' = -\frac{1}{t}\ln\left(1-\frac{x}{x_\infty}\right)$, как это описано выше. Все опыты по обмену между дитолилдисульфидом и тиокрезолом проводились при 120° ± 1° С, опыты по обмену между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном — при 202° ± 1° С.

Из данных табл. 2 видно, что увеличение концентрации меркаптана в 6—10 раз при постоянной концентрации дисульфида практически не вызывает изменения кажущейся константы скорости обмена, в то время как изменение концентрации дисульфида при постоянной концентрации меркаптана вызывает значительное изменение k'. Зависимость k' от концентрации реагирующих веществ можно показать более наглядно графически, если нанести значения $\lg k'$ против $\lg c_м$ и $\lg c_д$.

На рис. 5 нанесены данные табл. 2. Прямые *1* и *2* относятся к системе дитолилдисульфид — тиокрезол, причем прямая *1* характеризует зависимость k' от $c_м$ при постоянной концентрации дисульфида, прямая *2* характеризует зависимость k' от $c_д$ при постоянной концентрации меркаптана. Прямые *3* и *4* относятся к системе дибензилдисульфид — бензилмеркаптан: прямая *3* относится к зависимости k' от $c_м$ при постоянной $c_д$, прямая *4* — к зависимости k' от $c_д$ при постоянной $c_м$.

Таблица 2

$c_м$	$c_д$	$k' \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$
Дитолилдисульфид — тиокрезол, 120°			
0,05	0,1	0,45	1,4
0,1	0,1	0,38	1,2
0,3	0,1	0,40	1,3
0,1	0,05	0,26	1,2
0,1	0,1	0,38	1,2
0,1	0,5	0,93	1,3
Дибензилдисульфид — бензилмеркаптан, 202°			
0,25	0,5	0,10	0,14
0,5	0,5	0,13	0,18
1,0	0,5	0,11	0,16
2,5	0,5	0,11	0,16
0,5	0,5	0,13	0,18
0,5	1,0	0,17	0,17
0,5	2,5	0,32	0,20

Из хода прямых видно, что в обеих системах скорость обмена группами RS не зависит от концентрации меркаптана и пропорциональна корню квадратному из концентрации дисульфида. Следовательно,

$$k' = k\sqrt{c_д} \quad \text{или} \quad k = \frac{k'}{\sqrt{c_д}}.$$

Значения k, вычисленные по этой формуле, приведены в четвертом столбце табл. 2, и, как видно, постоянство k сохраняется вполне удовлетворительно для всех концентраций $c_д$ и $c_м$. Следовательно, на примере двух систем мы видим, что реакция обмена группами RS между дисульфидами и тиолами не является простой бимолекулярной реакцией, когда при столкновении молекул RS — SR и RS — H происходит как бы перегруппировка связей

Рис. 5

$$\begin{array}{c} RS \,\vdots\, SR \\ \vdots \quad\;\; \vdots \\ RS \,\vdots\, H \end{array}$$

Если бы реакция обмена проходила по этой схеме, то скорость обмена зависела бы и от концентрации дисульфида, и от концентрации тиола.

Очевидно, реакция обмена группами RS между дисульфидами и тиолами является более сложным процессом и протекает в несколько стадий. Тот факт, что кажущаяся константа скорости обмена не зависит от концентрации тиола и пропорциональна корню квадратному из концентраци дисульфида, указывает, что лимитирующей стадией является процесс распада дисульфида на радикалы. Как представить механизм реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами в свете полученных экспериментальных результатов?

Схема процесса, повидимому, такова:

$$1.\ R\check{S}-\check{S}R \rightleftarrows 2R\check{S}^{\cdot},$$

$$2.\ R\check{S}^{\cdot}+H-SR \rightleftarrows R\check{S}H+{}^{\cdot}SR,$$

$$3.\ R\check{S}^{\cdot}+{}^{\cdot}SR \rightleftarrows R\check{S}-SR.$$

Дисульфид при соответствующих условиях образует радикалы $R\check{S}^{\cdot}$, меченый радикал $R\check{S}^{\cdot}$, сталкиваясь с молекулой тиола, отрывает от нее водород, давая меченую молекулу тиола и немеченый радикал RS. Активность дисульфида, получающегося при рекомбинации радикалов $RS^{\cdot}$, соответственно падает.

Если лимитирующим фактором реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами является процесс образования радикалов RS молекулой дисульфида, то энергия активации реакции обмена в первом приближении характеризует именно этот процесс. Следовательно, должна существовать прямая зависимость между энергией активации реакции обмена и способностью дисульфида образовывать радикалы $RS^{\cdot}$. Таким образом открывается возможность более или менее количественной оценки влияния радикала R на поведение связи S — S в дисульфидах. В частности, разница между энергиями активации реакций обмена в системе дитолилдисульфид — тиокрезол (13 ккал) и в системе дибензилдисульфид — бензилмеркаптан (31 ккал) характеризует различие в поведении S — S связи в дитолилдисульфиде и дибензилдисульфиде.

Как уже сказано выше, реакции обмена проводились в растворах углеводородов. Естественно, возникает вопрос о роли растворителя в этих реакциях. Очевидно, при проведении реакций обмена следует применять такие растворители, молекул которых не взаимодействуют с радикалом $RS^{\cdot}$. Если растворитель устойчив, то его природа не оказывает существенного влияния на скорость обмена. Так, например, константы k' скорости реакции обмена группами RS между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном в декалине и нафталине при 182° в растворах с одинаковыми концентрациями (0,5 N) оказались практически равными: $0{,}06\cdot10^{-3}$ в нафталине и $0{,}05\cdot10^{-3}$ в декалине. Константы скорости обмена RS между дитолилдисульфидом и тиокрезолом в декалине и ксилоле также оказались очень близкими: $0{,}37\cdot10^{-3}$ в ксилоле и $0{,}32\cdot10^{-3}$ в декалине для 0,1 N растворов при 120° С.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика реакции обмена группами RS между дитолилдисульфидом и тиокрезолом в ксилоле и между дибензилдисульфидом и бензилмеркаптаном в декалине методом меченых атомов (S^{35}). Из температурной зависимости скорости обмена определена энергия активации реакции в первой системе 13 ккал, во второй системе 31 ккал. Показано, что скорость обмена группами RS между дисульфидами и тиолами не зависит от концентрации тиола и пропорциональна корню квадратному из концентрации дисульфида. Показано, что обмен группами RS в исследуемых веществах значительно ускоряется при воздействии ультрафиолетового излучения. Сделан вывод о радикальном механизме реакций обмена группами RS. Из совокупности экспериментальных данных сделано за-

ключение о том, что энергия активизации реакции обмена группами RS между дисульфидом и тиолом характеризует в первую очередь способность соответствующего дисульфида образовывать радикалы RS по связи S — S.

Физико-химический институт
им. Л. Я Карпова
Москва

Поступила
18. VIII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Гурьянова, В. Н. Васильева, Журн. физ. химии, 28, 60, 1954.
2. П. Н. Тиц-Скворцова, А. И. Леонова, С. Я. Лошина, Е. А. Карасева, Сборник статей по общей химии, 1, 541, 1952.
3. В. С. Лукашевич, М. М. Сергеева, ЖОХ, 19, 1493, 1949.
4. Синтезы органических препаратов, ИИЛ, Сборник, стр. 381, 1949.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РАССТОЯНИЯХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КАУЧУКЕ

А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх

До настоящего времени было опубликовано несколько работ, в которых делаются попытки установить структуру кристаллического каучука.

В структуре, предложенной Буном [1], имели место стереохимические аномалии. В другой, недавно опубликованной работе по этому вопросу [2] автор пытается устранить эти стереохимические аномалии предположением о «статистичности» структуры, согласно которому данная молекула и ее зеркальное отражение в плоскости $y = {}^1/_8$ являются одинаково вероятными.

Автор [2] оправдывает свою структуру совпадением вычисленных структурных амплитуд с измеренными. Но хорошо известно, что для сложных структур суждение об их правильности по примерному совпадению вычисленных и измеренных структурных амплитуд не может рассматриваться как метод структурного анализа в случае бедного экспериментального материала.

Ввиду неоднозначности анализа интенсивностей, геометрический анализ приобретает особенно большое значение для таких структур. В работе [2] не учитывалось наличие водородных атомов, в основном определяющих соприкосновения молекул в плотной их упаковке.

По этим причинам мы подвергли геометрической проверке предложенную в [2] структуру путем расчета пространственных координат водородных атомов молекул, составляющих элементарную кристаллическую ячейку.

Атомы		X	Y	Z
C_1	H_1	3,91	0,74	2,32
	H_2	3,20	2,14	1,49
	H_1	0,90	0,48	4,28
C_3	H_1	4,00	0,70	3,92
C_4	H_2	3,32	—0,70	4,73
C_6	H_1	3,01	2,14	5,56
	H_2	2,31	0,74	6,37
C_8	H_1	5,31	0,48	8,36
C_9	H_1	2,22	0,70	7,98
	H_2	2,92	—0,70	8,82

В таблице приводятся координаты атомов водорода. Значения координат даны в ангстремах. Координаты атомов водорода рассчитаны в предположении расстояния С — Н, равного 1,08 Å, и нормальных валентных углов.

Расчет межмолекулярных расстояний убедительно показывает несправедливость предложенной модели. В одном из положений молекулы наименьшее расстояние между атомами водорода соседних молекул, связанных осью 2_1, равно 2,74 Å. Уже и это значительно больше суммы межмолекулярных радиусов водородных атомов. Совершенно недопустимыми, с точки зрения органической кристаллохимии, являются межмолекулярные расстояния для второго положения молекулы. Оказывается, что рассматриваемая молекула приближается к одной из соседних молекул на расстояние 1,65 Å (!) и в то же время отстоит от другой на минимальном расстоянии 3,24 Å. Имеются и другие, менее значительные, противоречия подобного типа, которых мы здесь не приводим *.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступило
6.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Bunn, Rubber Chemistry a. Technology, 15, 704, 1942.
2. S. C. Nyburg, Acta Crystallographica, 7, 385, 1954.

* Напомним, что обычные значения межмолекулярных расстояний таковы:
Н — Н — 2,34 Å; С — Н — 2,97 Å; С — С — 3,60 Å.

СОДЕРЖАНИЕ

Письма в редакцию

Т-02456 Подписано к печати 12/IV 1955 г. Печ. л. 15,8 +2 вклейки. Уч.-изд. л. 17,8
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 5 3/4. Зак. 1039. Тираж 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.